

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

CLAUDE BRUN

Boursier du Commissariat à l'Energie Atomique

1^{re} THÈSE

Etude

par diffusion de la lumière de colloïdes minéraux

2^e THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 29 avril 1965 devant la Commission d'Examen

MM. C. BOUHET, *Professeur,*

Président.

J. SALVINIEN, *Professeur*

R. LAFONT, *Professeur*

R. MARIGNAN, *Professeur*

à la Faculté de Pharmacie

} *Examineurs.*

MONTPELLIER

IMPRIMERIE DE LA CHARITÉ
(Pierre-Rouge)

1965

**Etude par diffusion de la lumière
de colloïdes minéraux**



THE COLLEGE OF THE HOLY TRINITY
AND ST. MARTIN

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

CLAUDE BRUN

Boursier du Commissariat à l'Energie Atomique

1^{re} THÈSE

Etude

par diffusion de la lumière de colloïdes minéraux

2^e THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 29 avril 1965 devant la Commission d'Examen

MM. C. BOUHET, *Professeur,*

Président.

J. SALVINIEN, *Professeur*

R. LAFONT, *Professeur*

R. MARIGNAN, *Professeur*

à la Faculté de Pharmacie

} *Examineurs.*

MONTPELLIER

IMPRIMERIE DE LA CHARITÉ
(Pierre-Rouge)

1965



UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen :

B. CHARLES.

Assesseurs :

R. JOUTY.

J. FALGUEIRETTES.

Doyen honoraire :

P. MATHIAS.

Professeurs honoraires :

MM.

R. JACQUES.

M. CASTERAS.

E. CARRIÈRE.

E. TURRIÈRE.

J. SOULA.

G. DENIZOT.

J. GRANIER.

Professeurs titulaires

MM.

M. MOUSSERON, Chimie.

L. EMBERGER, Botanique.

Ch. BOUHET, Physique.

P. MATHIAS, Zoologie et Biologie générale.

J.P. ROIG, Physique.

P. CHATELAIN, Minéralogie et Cristallographie.

Mlle O. TUZET, Zoologie et Biologie générale.

Mlle G. CAUQUIL, Chimie.

G. COUCHET, Mécanique supérieure.

J. SALVINIEN, Chimie-Physique.

Mlle A.M. VERGNOUX, Physique.

J. AVIAS, Géologie.

P. VIÈLES, Chimie.

J. RABINOVITCH, Physique (C.S.U.).

E. KAHANE, Chimie biologique.

J.J. MOREAU, Mécanique rationnelle.

B. CHARLES, Mathématiques pures.

J. MOTTE, Botanique.

R. JOUTY, Physique.

R. LEGENDRE, Zoologie.

C. CHALIN, Physique.

I. ASSENMACHER, Physiologie animale.

B. PISTOULET, Physique.

Ch. ROUMIEU, Analyse Supérieure.

A. POTIER, Chimie minérale.

R. LAFONT, Physique.

R. JACQUIER, Chimie.

J. FALGUEIRETTES, Minéralogie.

Mme J. CHARLES, Mathématiques.

P. CAILLON, Physique.

J. ROUZAUD, Chimie.

Ch. SAUVAGE, Botanique.

P. DUMONTET, Physique.

H. CHRISTOL, Chimie.

Professeurs sans chaire :

Mme M. DE POUQUES, Botanique (C.S.U.).

P. MURAOUR, Géophysique Appliquée.

Mme M. LAFON, Mathématiques.

M. MATTAUER, Géologie.

G. TOURNÉ, Chimie.

L. EUZET, Zoologie (C.S.U.).

J. RÉMY, Géologie.

Mme G. VERNET, Biologie Animale.

H. ANDRILLAT, Astronomie.

P. DEMANGEON, Géologie.

A. BONNET, Botanique.

J.P. LAFON, Mathématiques.

C. DELOUPY, Physique.

L. GRAMBAST, Botanique.

M. SAVELLI, Physique.

Maîtres de Conférences :

Mlle N. PIREYRE, Botanique.

Mme DUBOUL-RAZAVET, Géologie (C.S.U.).

E. GROUBERT, Physique.

Mme H. GUASTALLA, Biologie Physico-Chimie.

A. STEINER, Psychophysiologie.

G. LAMATY, Chimie.

R. GAUFRÈS, Chimie.

F. PROUST, Géologie.

A. BASSOMPIERRE, Physique.

A. MARTINEAU, Mathématiques.

R. MARTY, Physiologie Animale.

M. MAURIN, Chimie.

J. SOULIER, Chimie (C.S.U.).

J. PARIS, Biologie animale (C.S.U.).

P. MOLINO, Mathématiques (C.S.U.).

N. ROBY, Mathématiques (C.S.U.).

Chargés d'Enseignement :

MM.

M. LEFRANC, Mathématiques.

A. STURER, Mathématiques.

Mlle A. BAILLETTE, Mathématiques (C.S.U.).

L. CECCHI, Physique (C.S.U.).

Secrétaire Principal :

E. SIAU.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR MARIGNAN

Professeur de Physique
à la Faculté de Pharmacie de Montpellier

A MADEMOISELLE LE PROFESSEUR BARDET

Professeur de Physique Industrielle Pharmaceutique
à la Faculté de Pharmacie de Montpellier

A MONSIEUR BONTOUX

Maître de Conférences
à la Faculté de Pharmacie de Montpellier

Hommage de respectueuse gratitude.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548305_0050

AVANT-PROPOS

Ce travail a été entrepris sur proposition du Département des Radioéléments Artificiels du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay.

Il a été effectué au Laboratoire de Physique de la Faculté de Pharmacie de Montpellier sous la direction de Monsieur le Professeur MARIGNAN. Il m'est particulièrement agréable d'exprimer, ici, mes remerciements à Monsieur le Professeur MARIGNAN, qui a suivi mes recherches avec la plus grande attention. Les conseils judicieux qu'il n'a cessé de me prodiguer, la sollicitude jamais démentie dont il a fait preuve à mon égard, m'ont permis de mener à bien ce travail. Qu'il veuille trouver ici, l'expression de ma profonde reconnaissance.

Mademoiselle BARDET, Professeur, a suivi mes recherches en leur manifestant un intérêt constant. Je tiens à lui exprimer l'expression de ma profonde gratitude pour l'aide précieuse qu'elle m'a apportée et pour la grande bienveillance qu'elle n'a cessé de me manifester.

Monsieur BONToux, Maître de Conférences, m'a fait bénéficier de son expérience dans le domaine de la diffusion de la lumière. Les conseils qu'il m'a donnés ont contribué à la progression de mes recherches. Je tiens à lui exprimer mes remerciements les plus vifs.

Je suis très reconnaissant à Monsieur HENRY, Chef du Service de Chimie du Département des Radioéléments Artificiels du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, de m'avoir confié cette étude et de m'avoir donné les moyens matériels de la réaliser.

En acceptant de faire partie de mon jury de thèse, Monsieur le Professeur BOUHET m'a fait l'honneur de la haute autorité scientifique qui s'attache à son nom. Qu'il veuille trouver ici, l'expression de ma respectueuse reconnaissance.

Que Monsieur le Professeur SALVINIEN, qui s'est penché tout particulièrement sur la deuxième partie de cette étude, et Monsieur le Professeur LAFONT qui a bien voulu me confier un deuxième sujet de thèse et s'intéresser à mon travail, me permettent de les remercier respectueusement.

INTRODUCTION

La détermination des dimensions des particules colloïdales constitue un aspect important de la caractérisation physicochimique des colloïdes minéraux.

Les diverses valeurs des tailles particulières définissent le domaine colloïdal de dimensions qui s'étend de quelques dizaines d'angstrom jusqu'au demi-micron, environ. L'exploration de ce domaine de dimensions est aujourd'hui possible grâce à la microscopie électronique ; cette technique permet de réaliser des clichés des micelles colloïdales, moyennant certaines conditions concernant la densité et la stabilité du système observé. A partir des images obtenues on peut mesurer la taille des particules et déterminer leur dispersion autour de la taille la plus fréquente. Cette détermination n'est valable qu'à condition que les images formées par le faisceau d'électrons, soient une représentation fidèle et suffisamment précise de l'état des particules en solution. L'expérience a montré, que pour diverses raisons sur lesquelles nous reviendrons plus loin, cette condition ne pouvait être réalisée, dans le cas de systèmes de structure complexe, comme les colloïdes de thorium, d'yttrium et d'or. La caractérisation de ces colloïdes présentant pour le C.E.A. un certain intérêt, nous avons entrepris d'effectuer cette détermination par la méthode de diffusion de la lumière, qui a toujours occupé une place importante parmi les techniques d'étude du laboratoire.

L'intensité relative, l'état de polarisation et la distribution spatiale de la lumière diffusée par une particule dépendent de sa forme, de sa taille et des propriétés optiques de la matière qui la constitue. L'étude de ces phénomènes ayant donné lieu, depuis les observations de TYNDALL en 1869 sur l'état de polarisation de la lumière diffusée par des aérosols à divers développements théoriques, il est en gé-

néral possible de déduire de leur analyse expérimentale, les propriétés optiques ou géométriques des systèmes qui leur donnent naissance. Ce processus de détermination constitue une méthode d'étude qui présente l'avantage, par rapport aux méthodes analogues (microscopie électronique, sédimentation) de ne pas modifier l'état du système soumis à la mesure. Son application à des systèmes aussi divers que les colloïdes de thorium, d'yttrium et d'or nécessitait une étude théorique préalable assez importante. En effet, les domaines de dimensions concernés, par ces systèmes, les propriétés optiques particulières de chaque type de colloïde, nous ont amené à baser nos déterminations sur la théorie la plus générale de la diffusion de la lumière, élaborée par MIE en 1908. L'exposé des principaux résultats de cette théorie, tant pour les systèmes transparents que pour les systèmes absorbants, et des méthodes de mesure qui en dérivent, fait l'objet de la première partie de notre travail. La deuxième partie se rapporte à la description des colloïdes de thorium et d'or, mis au point par le C.E.A., et à l'étude physico-chimique du colloïde d'yttrium mis au point au laboratoire. Nous abordons, ensuite, dans la troisième partie, à la lumière des développements théoriques exposés précédemment l'étude des phénomènes de diffusion lumineuse présentés par ces colloïdes.

PREMIÈRE PARTIE

**Théories et méthodes
de la diffusion de la lumière**

I. — DIFFUSION DE RAYLEIGH

Nous allons rappeler les relations théoriques que l'on peut déduire de l'étude des phénomènes résultant de l'incidence d'une onde plane sur une petite particule sphérique.

La direction de l'onde et la position de la particule définissent l'axe $X'X$ et l'origine, d'un système d'axes trirectangulaires (fig. 1). La direction d'observation OP quelconque, et l'axe $Z'Z$ définissent un plan, qui sera le plan d'observation.

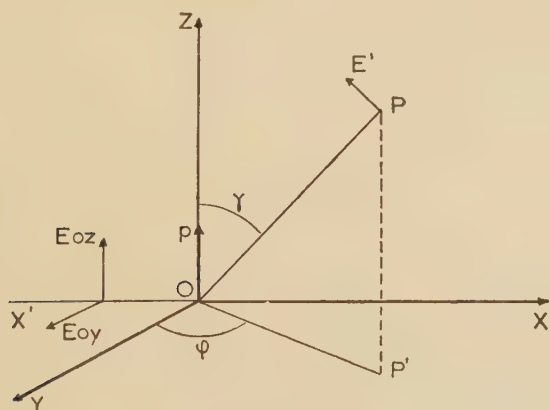


FIG. 1

L'onde incidente est monochromatique, polarisée électrique ment dans la direction OZ ; son champ électrique a pour équation :

$$E = E_0 \cos 2\pi/\lambda (ct - \mu_1 X)$$

c étant la vitesse de la lumière dans le vide, λ la longueur d'onde dans le milieu d'indice de réfraction μ_1 .

La particule est sphérique, isotrope de polarisabilité α ; son diamètre est petit par rapport à la longueur d'onde de la vibration incidente.

Le champ alternatif de l'onde incidente déplace le centre de gravité des charges électriques que la particule contient et donne ainsi naissance, par polarisation diélectrique, à un moment induit p , fonction sinusoïdale du temps. Comme le diamètre de la particule est petit par rapport à λ , le champ E a une valeur sensiblement uniforme dans tout le volume V de la particule à un instant donné et l'on peut écrire :

$$p = \alpha_0 E = \alpha_0 E_0 \cos 2 \pi ct / \lambda \text{ avec } \alpha = \alpha_0 V$$

La particule constitue un dipole sinusoïdal qui rayonne comme une antenne dipolaire. La théorie électromagnétique fournit la valeur du champ électrique E' , rayonné à la distance b , dans la direction OP :

$$\vec{E'} = \frac{1}{C^2 b} \frac{d^2 M}{dt^2} \sin \gamma$$

M étant le moment induit :

$$\vec{M} = V \vec{p}$$

Comme par ailleurs :

$$\frac{d^2 M}{dt^2} = \frac{4 \pi^2 c^2}{\lambda^2} \vec{M}$$

on aboutit à :

$$E' = (2 \pi / \lambda)^2 (\alpha E_0 / b) \cdot \sin \gamma \quad (1)$$

L'intensité lumineuse étant proportionnelle au carré de l'amplitude du champ électrique, on obtient :

$$I_{oz} = E_0^2$$

$$i_z = (16 \pi^4 / b^2 \lambda^4) I_{oz} \alpha^2 \sin^2 \gamma \quad (2)$$

i_z représente l'intensité de lumière diffusée dans la direction OP, lorsque la particule est éclairée en lumière polarisée verticalement (indice z).

Relation de Rayleigh

Si la lumière incidente est naturelle, on peut la représenter par deux composantes ($I_{0y} = I_{0z}$) dans les directions $X'X$ et $Z'Z$; si l'intensité incidente est :

$$I_0 = I_{0y} + I_{0z}$$

l'intensité diffusée est :

$$I = i_y + i_z$$

soit :

$$I = (8 \pi^4 I_0 \alpha^2 / b^2 \lambda^4) (\sin^2 \gamma_y + \sin^2 \gamma_z).$$

Si nous prenons pour plan d'observation le plan XOY nous aurons :

$$\sin^2 \gamma_y + \sin^2 \gamma_z = 1 + \cos^2 \theta$$

θ étant l'angle de OP avec OX; et on obtient :

$$I_\theta = (8 \pi^4 I_0 \alpha^2 / b^2 \lambda^4) (1 + \cos^2 \theta) \quad (2a)$$

Nous reconnaissons l'équation de RAYLEIGH qui donne l'intensité de lumière diffusée par une petite particule, dans un plan contenant la direction du faisceau incident. On définit le rapport R_θ, u par la relation :

$$R_\theta, u = I_\theta b^2 / I_0 \quad (3)$$

la notation u se rapportant, à une lumière incidente naturelle. Pour $\theta = 90^\circ$, ce rapport est appelé rapport de RAYLEIGH :

$$R_{90}, u = 8 \pi^4 \alpha^2 / \lambda^4$$

Section efficace de diffusion

La relation (2) nous permet de calculer l'intensité de lumière diffusée dans une direction. Si nous voulons connaître la quantité de lumière diffusée dans tout l'espace entourant l'élément diffusant, nous devons intégrer la valeur du vecteur de POYNTING, sur une surface d'onde sphérique. En prenant des unités gaussiennes, l'amplitude du vecteur de POYNTING, sur un intervalle de temps moyen, est :

$$I = (c/8 \pi) |E|^2$$

et l'énergie rayonnée, par seconde, à travers une surface d'onde sphérique s'exprime par :

$$W = \int_S I dS$$

ds étant un élément de surface sur la sphère :

$$ds = b^2 \sin \gamma \, d\gamma \, d\varphi.$$

L'élément ds est normal à OP en P ; l'angle φ est l'angle de la projection de OP sur le plan XOY, avec OY.

En posant $k = 2 \pi / \lambda$ la relation (1) s'écrit :

$$E' = (k^2 \, p/b) \sin \gamma$$

et il vient :

$$W = \frac{c}{8\pi} k^4 p^2 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin^2 \gamma \cdot \sin \gamma \cdot d\gamma$$

En intégrant on obtient :

$$W = (1/3) k^4 c p^2$$

$$\text{or : } I_0 = (c/8 \pi) |E_0|^2 = (c/8 \pi) (p^2/\alpha^2).$$

Le quotient $Cd = W/I_0$, rapport entre l'énergie dissipée par diffusion et l'énergie incidente a les dimensions d'une surface : on l'appelle section efficace de diffusion :

$$Cd = (8/3) \pi k^4 \alpha^2 \quad (4)$$

Le rapport entre cette section efficace de diffusion et la section géométrique de la particule, soit Qd représente le pouvoir diffusant de la particule : Qd est le coefficient de diffusion d'une particule. Pour une particule sphérique :

$$Qd = Cd/\pi \cdot r^2 \quad (5)$$

Valeur de la polarisabilité pour une particule sphérique.

La polarisabilité ne peut pas être déterminée expérimentalement ; cependant, grâce aux équations de MAXWELL, nous pouvons la relier à la permittivité et ainsi à l'indice de réfraction relatif m .

LORENTZ a dérivé, de sa théorie la valeur de la polarisabilité, pour des sphères de rayon r :

$$\alpha = \frac{3}{4\pi} \cdot \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} V = \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} r^3 \quad (6)$$

$$\text{ou } m = \mu_2/\mu_1$$

μ_2 indice de réfraction de la particule,
 μ_1 indice de réfraction du milieu.

Portons cette valeur dans les équations (4) et (2a) ; par l'intermédiaire des relations (5) et (3) on obtient :

$$R_{\theta, u} = \frac{\lambda^2}{8\pi^2} \left| \frac{m^2-1}{m^2+2} \right|^2 x^6 (1 + \cos^2 \theta) \quad (7)$$

x étant un paramètre dépendant de la dimension de la particule et de la longueur d'onde de la lumière :

$$x = 2 \pi r / \lambda$$

La relation peut s'écrire sous la forme condensée :

$$R_{\theta, u} = (\lambda^2 / 8 \pi^2) (i_1 + i_2) \quad (7a)$$

i_1 et i_2 représentant respectivement l'intensité des composantes verticales et horizontales de la lumière diffusée.

Dans ces conditions le coefficient de diffusion s'écrit :

$$Q_d = \frac{8}{3} x^4 \left| \frac{m^2-1}{m^2+2} \right|^2 \quad (8)$$

Dans ce domaine de dimensions le pouvoir diffusant de la particule s'exprime donc simplement en fonction de sa taille et de son indice de réfraction.

2. — THÉORIE DE MIE.

Les relations, exposées dans le chapitre précédent, sont valables pour des particules isotropes dont le diamètre est petit par rapport à la longueur d'onde de la lumière incidente. Dans le cas de particules de taille plus importante, le phénomène de diffraction, dû à l'incidence d'une onde plane monochromatique, se complique de phénomènes de réflexion et de réfraction, et l'étude de la diffusion de la lumière par de telles particules constitue un problème difficile. La solution rigoureuse de ce problème, a été donnée en 1908, par MIE [1] qui a étudié la diffraction d'une onde plane monochromatique par une sphère homogène de diamètre et de composition quelconque, située dans un milieu homogène.

Fonctions de diffusion

Les phénomènes dont MIE a donné l'interprétation mathématique peuvent être décrits de la manière suivante : l'incidence de l'onde plane provoque une oscillation forcée des électrons libres et liés, donnant ainsi naissance à un champ secondaire qui se superpose au champ primaire de l'onde incidente ; ces deux champs sont constitués par des composantes multipolaires électriques et magnétiques.

Deux types d'interférences vont se produire au voisinage de la particule :

1° Des distorsions de phase et de champ électrique primaire causées par des interactions électromagnétiques entre le champ et l'élément diffusant.

2° Une superposition des ondelettes diffusées par les différents éléments de volume d'une même sphère.

Le champ d'interférences qui en résulte, détermine l'intensité de lumière diffusée selon un angle donné.

L'expression mathématique du diagramme résultant de ce champ d'interférences, sera constitué par une somme de termes, chacun étant associé à la contribution d'une composante multipolaire électrique ou magnétique. Ces termes représentés par l'indice n , figurent dans les fonctions de diffusion.

$$[S_1(\theta)]^2 = i_1(\theta) = \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} \left\{ a_n \pi_n(\cos \theta) + p_n \tau_n(\cos \theta) \right\} \right]^2 \quad (9)$$

$$[S_2(\theta)]^2 = i_2(\theta) = \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} \left\{ a_n \tau_n(\cos \theta) + p_n \pi_n(\cos \theta) \right\} \right]^2 \quad (10)$$

$$C_d(m, x) = \frac{\lambda^2}{2\pi} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |p_n|^2) \quad (11)$$

Les coefficients complexes a_n et p_n sont des fonctions de x , m et des fonctions de BESSEL d'ordre $n + 1/2$ de x et de mx . La fonction angulaire π_n est la première dérivée par rapport à $-\cos \theta$, du polynôme de LEGENDRE d'ordre n ; τ_n est une fonction algébrique de $-\cos \theta$ et de la première et de la seconde dérivée du polynôme de LEGENDRE d'ordre n .

Les intensités sont égales au carré des amplitudes complexes $S_1(\theta)$ et $S_2(\theta)$, qui diffèrent en phase en fonction de la valeur de θ . Les fonctions $i_1(\theta)$ et $i_2(\theta)$ permettent de déterminer la quantité de lumière diffusée par une sphère dans une direction faisant un angle θ avec la direction du faisceau incident, lorsque l'onde incidente est polarisée respectivement, verticalement et horizontalement.

Ainsi quand la sphère est éclairée par de la lumière naturelle d'énergie unité, par unité d'aire transversale, l'intensité diffusée est égale à :

$$I_\theta = (\lambda^2/8 \pi^2 b^2) [i_1(\theta) + i_2(\theta)] \quad (12)$$

La fonction $C_d(m, x)$ représente la quantité totale de lumière diffusée par la sphère, dans tout l'espace environnant; comme dans le cas de la diffusion de RAYLEIGH, cette fonction est appelée section efficace de diffusion de la sphère.

Cas des systèmes absorbants

Lorsque le phénomène de diffusion se complique d'un phénomène d'absorption de la lumière, par la matière constituant la particule, les équations de MIE restent valables, à condition de faire intervenir une polarisabilité ou un indice de réfraction complexe dont la partie imaginaire sera reliée au pouvoir absorbant.

Si m_0 est l'indice de réfraction relatif de la particule on définit l'indice de réfraction relatif complexe

$$m = m_0 - i k_0 \quad (13)$$

k_0 étant l'indice d'absorption de la matière constituant la particule.

Par ailleurs, à la quantité d'énergie perdue par diffusion et donnée par la relation (11), s'ajoute une quantité d'énergie absorbée par la particule. La quantité totale d'énergie (absorbée et diffusée) perdue par le faisceau incident est donnée par :

$$C_e(m, x) = \frac{\lambda^2}{2\pi} \operatorname{Re} \left[\sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)(a_n + p_n) \right] \quad (14)$$

le terme Re désignant la partie réelle de l'expression entre crochets.

$C_e(m, x)$ est la section efficace d'extinction de la particule. On a évidemment :

$$C_e(m, x) = C_d(m, x) + C_a(m, x)$$

$C_a(m, x)$ est la section efficace d'absorption de la particule.

Simplification de la théorie pour de petites particules.

Les expressions précédentes, établies pour une particule de taille et d'indice de réfraction quelconque se simplifient lorsque ces deux paramètres ou l'un des deux, prennent des valeurs particulières pour lesquelles certains termes deviennent négligeables.

Ainsi si x et mx sont inférieurs à 0,8 seuls les moments électriques dipolaire et quadrupolaire, et le moment magnétique dipolaire contribuent aux phénomènes de diffusion ; les fonctions prennent alors une forme mathématique plus simple.

En particulier pour des petites particules ($r \leq \lambda/20$), d'indice de réfraction quelconque, seul le moment électrique dipolaire :

$$a_1 = \frac{x^3}{2} \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2$$

intervient et les équations (9) et (10) deviennent les équations de RAYLEIGH :

$$i_1 = x^6 \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 \quad i_2 = x^6 \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 \cos^2 \theta$$

Si ces particules de RAYLEIGH absorbent la lumière, les équations de MIE, nous donnent la valeur du coefficient d'extinction, par l'intermédiaire de la relation (11) :

$$Q_e = -Im \left\{ 4x \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} + \frac{4}{15} x^3 \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 \frac{m^4 + 27m^2 + 38}{2m^2 + 3} \right\} \\ + x^4 Re \left\{ \frac{8}{3} \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 \right\} \quad (15)$$

Le terme Im désignant la partie imaginaire de l'expression entre crochets.

Le premier terme entre crochets se rapporte principalement à l'absorption de la lumière par la particule, tandis que la quantité totale de lumière diffusée est donnée par Q_d , qu'il y ait absorption ou non :

$$Q_d = \frac{8}{3} x^4 \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2$$

Relation de Rayleigh-Gans.

Pour des particules dont l'indice de réfraction est voisin de l'unité, l'effet de distorsion sur les ondes primaires et diffusées est faible ; et en première approximation, seules les phases relatives des ondelettes provenant des éléments diffusants traités comme des oscillateurs dipolaires doivent être considérés. Les relations de phase relatives des ondelettes des différentes parties de la particule sont déterminées par les positions relatives des éléments diffusants, c'est-à-dire par la forme de la particule ; et en conséquence le problème est identique mathématiquement avec le problème analogue des rayons X et de la diffusion des électrons par des molécules.

La diffusion peut être considérée comme due à un ensemble d'oscillateurs linéaires indépendants si l'on a :

$$2 \times (m - 1) \ll 1$$

L'intensité de lumière diffusée par un ensemble d'éléments diffusants sera, alors, proportionnelle à :

$$P(\theta) = \sum_i \sum_j \frac{\sin \left[\frac{4\pi r_{ij}}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \right]}{\frac{4\pi r_{ij}}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}} \quad (16)$$

r_{ij} désignant la distance entre les éléments i et j .

Pour des sphères, la fonction $P(\theta)$ a pour expression :

$$P(\theta) = (9/y^6) (\sin y - y \cos y)^2 \text{ avec } y = 2 \times \sin \theta/2$$

et l'intensité de lumière diffusée a pour valeur :

$$I_\theta = x^6 \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 (1 + \cos^2 \theta) P(\theta) \quad (17)$$

On connaît [39] les expressions de $P(\theta)$ correspondant à d'autres formes simples de particules.

3. — MÉTHODES DE DÉTERMINATION DE L'INDICE DE RÉFRACTION

Pour appliquer les théories de RAYLEIGH et de MIE, il est nécessaire de connaître la valeur de l'indice de réfraction de la particule diffusante.

L'étude, en diffusion lumineuse, d'une substance dispersée sous forme de petites particules sphériques et homogènes, nécessite donc une détermination préalable de son indice de réfraction. La méthode la plus directe consiste à effectuer une mesure d'indice, sur un échantillon macroscopique de la substance dispersée, réduite à l'état de poudre ou étirée en bande mince (film). Cependant, l'emploi de cette méthode est en général critiquable, car l'indice de réfraction ainsi mesuré, ne correspond pas toujours à celui des particules. En effet, le comportement optique de la substance, dispersée sous forme de particules, pourra dépendre des propriétés optiques particulières des substances adsorbées sur les micelles ainsi que de l'état de solvation de ces dernières.

Il est donc, préférable, d'effectuer une mesure d'indice de réfraction sur le système dispersé, et de dériver la valeur de l'indice de la substance dispersée au moyen d'une règle des mélanges convenable.

Règle des mélanges

Soit un système dispersé d'indice de réfraction μ_{12} , comprenant un milieu dispersant d'indice μ_1 , et une substance dispersée d'indice μ_2 , de concentration c par unité de volume, de densité D .

On définit Φ_1 et Φ_2 , fractions volumiques respectives du milieu dispersant et de la substance dispersée :

$$\Phi_2 = c/D$$

Parmi les différentes règles des mélanges théoriques proposées, nous retiendrons celle qui est basée sur la théorie électromagnétique de la lumière, et qui est dérivée de l'équation de diffusion lumineuse de DEBYE :

$$\frac{\Delta \mu}{c} = \frac{3\mu_1}{2D} \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \quad (19) \quad \text{avec} \quad \Delta \mu = \mu_{12} - \mu_1$$

Cependant la validité de cette règle est limitée : les particules doivent être petites par rapport à la longueur d'onde de la lumière utilisée.

D'une application plus générale est la règle des mélanges empirique, bien connue des auteurs, et abondamment utilisée ces dernières années par HELLER [2] et ses collaborateurs :

$$\mu_{12} = \mu_1 \Phi_1 + \mu_2 \Phi_2 \quad (20)$$

en faisant intervenir $m = \mu_2/\mu_1$ on peut l'écrire :

$$m = 1 + (\Delta \mu / \mu_1) (D/c) \quad (20a)$$

Cette règle traduit l'hypothèse que l'indice de réfraction du système dispersé varie linéairement avec la concentration en substance dispersée ; ceci est vrai, généralement, pour des concentrations suffisamment faibles, et ce fait définit les conditions d'application de la règle des mélanges empirique.

La détermination de l'indice de réfraction reposera donc sur des mesures de différence de chemin optique entre la lumière traversant le milieu dispersant, et la lumière traversant le système dispersé à diverses concentrations. Cette différence de chemin optique peut être perturbée par les phénomènes de diffusion intervenant sur le trajet du faisceau.

On aura alors :

$$\mu_{12} = \mu_1 \Phi_1 + \mu'_2 \Phi_2 \quad (20b)$$

μ'_2 étant un indice de réfraction apparent, fonction de la taille des particules, et de l'indice réel de la substance dispersée. Cependant HELLER et PUGH [2] ont montré que la différence $\mu'_2 - \mu_2$ commençait à devenir sensible seulement pour $x \geq 3$, si $m = 1,20$.

Pour des valeurs de x plus élevées la détermination de l'indice de réfraction réel nécessite des mesures en parallèle de réfractométrie et de diffusométrie, et l'application d'une technique de calcul assez délicate, exposée récemment par HELLER et NAKAGAKI [3].

Cas des systèmes absorbants

Les relations concernant les systèmes absorbants, exposées dans le chapitre 2, traduisent mathématiquement le comportement complexe de la lumière dans le milieu. Leur application aux phénomènes de diffusion nécessite l'utilisation d'un indice de réfraction complexe dont la partie imaginaire traduira l'intervention des phénomènes d'absorption de la lumière par les particules.

Soit μ_2 cet indice de réfraction :

$$\mu_2 = \mu_0 (1 - ik)$$

et
$$m = \mu_2 / \mu_1 \quad m = m_0 - ik_0$$

k_0 est l'indice d'absorption de la phase dispersée défini par :

$$4 \pi k_0 / \lambda = (I/I_0) L n I/I_0 \quad (21)$$

I étant l'intensité de lumière absorbée lorsqu'un faisceau de lumière d'intensité I_0 traverse une épaisseur L de substance.

La détermination de l'indice de réfraction complexe comprendra donc, deux types de mesure :

1° une mesure d'incrément d'indice et l'application de la règle des mélanges (20a) pour déterminer m_0 ;

2° une mesure d'absorption et l'application de la relation (21) pour calculer k_0 .

En fait, dans le cas général (particules de taille quelconque) les phénomènes de diffusion de la lumière vont perturber les mesures, et les valeurs obtenues ne correspondront pas aux valeurs réelles des indices de réfraction et d'absorption. En effet, comme nous l'avons noté précédemment, la règle des mélanges fournit, alors, un indice de réfraction m'_0 dont la valeur est fonction de la taille des particules et de l'indice réel m_0 . Par ailleurs, à la quantité de lumière absorbée par la matière, s'ajoute une quantité de lumière diffusée, et ce que nous mesurons, au spectrophotomètre est l'indice d'extinction k'_0 des particules.

Le problème est donc complexe, et nécessite une étude théorique importante. Cette étude a été réalisée par NAKAGAKI et FUJII [4] grâce aux travaux de ZIMM et DANDLIKER [5] qui ont dérivé, de la théorie de MIE les équations :

$$m'_0 - 1 = (3/2 x^3) \operatorname{Re} [S_1(0)] \quad (22)$$

$$\chi = (-2/x^3) \operatorname{Im} [S_1(0)] \quad (23)$$

$S_1(0)$ étant la fonction de diffusion pour $\theta=0$, définie par (9) ;

χ est proportionnel à κ'_0 :

$$\chi = 4 \kappa'_0 / 3c \quad (24)$$

La résolution de ces équations nécessite, en général, un calcul laborieux. Cependant lorsque les particules sont petites ($x < 0,6$) elles peuvent être exprimées en fonction de m_0 et k_0 :

$$m'_0 - 1 = \frac{3}{2} - \frac{9}{2} \frac{m_0^2 + 2 - k_0^2}{(m_0^2 + k_0^2 + 2)^2 - 8 k_0^2} \quad (22a)$$

$$\chi = \frac{12 m_0 k_0}{(m_0^2 + k_0^2 + 2)^2 - 8 k_0^2} \quad (23a)$$

Les deux inconnues sont m_0 et k_0 ; les mesures réfractométriques et spectrophotométriques nous permettent de déterminer m'_0 et χ . On résout graphiquement ces deux équations en comparant les valeurs expérimentales à un diagramme des valeurs théoriques de m'_0 et χ , calculées en fonction de m_0 et k_0 .

4. — MÉTHODES D'ÉTUDE DE LA DIFFUSION DE LA LUMIÈRE

De nombreuses méthodes de mesure ont été développées par les utilisateurs de la diffusion de la lumière. Elles reposent sur des variations de l'intensité diffusée ou transmise avec :

l'angle d'observation,
la polarisation,
la longueur d'onde.

Le domaine de validité d'une méthode est déterminé généralement par le comportement de la fonction de diffusion dont elle dépend. Pour de petites particules, la fonction peut ne pas être suffisamment sensible aux variations de taille. Pour de grosses particules, la fonction peut présenter des variations complexes, et à une valeur expérimentale peuvent correspondre plusieurs tailles de particules. Le choix de la méthode sera donc dicté par le domaine de tailles étudié.

Les théories étant établies pour une particule diffusante, leur application à un système contenant N particules par unité de volume, exige que les solutions soient assez diluées de telle manière que :

les particules diffusent indépendamment,
les diffusions multiples soient négligeables.

Ces conditions étant satisfaites on appliquera les méthodes choisies, en comparant les résultats expérimentaux aux graphes théoriques de diffusion, établis par le calcul d'après les résultats de la théorie de MIE.

Turbidité spécifique

Lorsque la lumière d'intensité I_0 traverse une épaisseur L , d'éléments diffusants, l'intensité transmise I est déterminée par les valeurs des coefficients de diffusion ou d'extinction des particules :

$$L \ln I_0/I = \pi r^2 \cdot N \cdot L \cdot Qd \text{ pour des milieux transparents ; (25)}$$

$$L \ln I_0/I = \pi r^2 \cdot N \cdot L \cdot Qe \text{ pour des milieux absorbants. (26)}$$

Les valeurs de Qd ou Qe , étant calculées en fonction de x , une mesure d'intensité transmise permettra de déterminer x .

Lorsque les particules n'absorbent pas, cette méthode est dite méthode de turbidité spécifique ; la turbidité τ est définie par :

$$\tau = N \pi r^2 Qd \quad (27)$$

et la turbidité spécifique a pour valeur :

$$\frac{\tau}{c} = \frac{3\pi}{2\lambda D} \frac{Qd}{x} \quad (27a)$$

Si la taille des particules est plus petite que la taille correspondant au premier maximum de la fonction $Qd \cdot x$, les mesures de transmission conduisent à une valeur unique de x . Pour des tailles plus élevées, la méthode n'est plus applicable.

Pour des particules de RAYLEIGH, Qd peut être exprimé simplement en fonction de m et de x (8). Il vient alors :

$$\frac{\tau}{c} = \frac{4\pi}{\lambda D} x^3 \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 \quad (27b)$$

La méthode de turbidité a été très utilisée par les expérimentateurs. Cependant la méthode analogue pour les systèmes absorbants, définie par la relation (26), l'a été beaucoup moins car il existe peu de tables de fonctions de Qe , pour des indices de réfraction complexes. Nous avons eu connaissance des travaux de KENYON et LA MER [6] qui ont utilisé les mesures de transmission pour déterminer la taille des sols sulfureux, absorbants dans l'ultraviolet.

Intensité diffusée spécifique

Cette méthode est basée sur une mesure d'intensité diffusée pour un angle donné. C'est une méthode complémentaire de la précédente, puisque, dans le cas des milieux transparents, une intégration du diagramme de diffusion permet de retrouver les valeurs de la turbidité.

La relation (12) nous permet de définir le rapport R pour une lumière naturelle incidente :

$$R_{\theta, u} = (N \lambda^2 / 8 \pi^2) [i_1(\theta) + i_2(\theta)] \quad (28)$$

en lumière incidente polarisée :

$$R_{\theta, v} = (N \lambda^2 / 4 \pi^2) i_1(\theta) \quad (29)$$

$$R_{\theta, h} = (N \lambda^2 / 4 \pi^2) i_2(\theta) \quad (30)$$

A partir de ces relations, on définit l'intensité diffusée spécifique R_{θ}/c .

En lumière incidente polarisée verticalement :

$$R_{\theta, v}/c = (3/2 D \lambda) i_1(\theta)/x^3 \quad (29a)$$

car $c = N D \lambda^3 x^3 / 6 \pi^2$ pour des particules sphériques.

La méthode consistera donc à comparer les valeurs expérimentales aux graphes de $i_1(\theta)/x^3$ calculés en fonction de x , pour un indice de réfraction donné.

N'importe quel angle θ , y compris 0° , peut être utilisé ; l'intensité à 0° est obtenue par une mesure de diffusion pour plusieurs angles voisins de 0° , et une extrapolation. La fonction $i_1(\theta)/x^3$ a une valeur simple seulement si x est plus petit que la valeur de x correspondant au premier maximum de la fonction ; ce premier maximum de la fonction introduit une limite supérieure à l'utilisation de la méthode ; il est d'autant plus éloigné que l'angle d'observation est voisin de 0° . Dans le cas général, il sera donc préférable de déterminer l'intensité diffusée à 0° .

Pour des particules de RAYLEIGH, $i_1(\theta)$ est donné par les relations (7) et (7a) ; l'intensité diffusée spécifique s'écrit alors :

$$\frac{R_{\theta, v}}{c} = \frac{3}{2D\lambda} \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 \cdot x^3 \quad (29 b)$$

Les deux méthodes, exposées ci-dessus, sont des méthodes absolues : elles nécessitent, pour leur application, un étalonnage de l'appareil de mesure et pour une longueur d'onde choisie, la connaissance de la concentration de la phase dispersée. Ils existent plusieurs méthodes relatives, basées sur les variations des fonctions de diffusion avec certains paramètres (angle d'observation, polarisation, longueur d'onde), variations que l'on peut prévoir théoriquement d'après les équations de MIE. De ce fait, elles exigent une bonne définition du système diffusant, et leurs conditions d'application sont plus restrictives. C'est ainsi, qu'un défaut de sphéricité ou de monodispersité des particules pourra être un obstacle important à l'utilisation de ces méthodes. Nous allons décrire celles qui ont été les plus employées par les expérimentateurs.

Dissymétrie

La forme du diagramme de diffusion dépend, pour un indice de réfraction et un état de polarisation donnés, de la taille des particules. On peut exprimer cette dépendance par le rapport des intensités diffusées pour deux angles symétriques autour de 90° . Ce rapport de dissymétrie s'écrit, en lumière incidente polarisée verticalement :

$$z = i_1(\theta)/i_1(180^\circ - \theta)$$

En général on prend $\theta = 45^\circ$,

$$\text{d'où :} \quad z = i_1(45)/i_2(135) \quad (31)$$

Pour des particules dont le diamètre est de l'ordre de la longueur d'onde de la lumière, les interactions qui se produisent sur le trajet du faisceau diffusé peuvent devenir importantes. Pour supprimer l'effet perturbateur de ces interactions, on doit extrapoler les valeurs de la dissymétrie à concentration nulle.

Par ailleurs, si le système présente une certaine polydispersité, la diffusion vers l'avant sera due, essentiellement, aux plus grosses particules ; l'application de la méthode de dissymétrie permettra alors de mesurer la taille moyenne des plus grosses particules, et fournira une estimation de la polydispersité du système.

Dépolarisation

En lumière incidente naturelle, l'état de polarisation de la lumière diffusée est défini par le rapport :

$$\rho_u = i_2(\theta)/i_1(\theta) \quad (32)$$

Ce rapport de dépolarisation Cu , à 90° , dépend de la taille et de l'état d'anisotropie des particules. Pour un système de particules isotropes, Cu est, pour un angle et un indice de réfraction donnés, fonction de x . La mesure de ce rapport permet de mesurer la taille de particules isotropes.

Cependant, cette mesure peut être perturbée par les phénomènes de diffusions multiples, et par l'effet de convergence du faisceau de lumière incident. Ces deux causes d'erreur seront éliminées par une extrapolation à concentration nulle et à largeur de faisceau incident faible.

Angle de phase

Si le faisceau de lumière incidente est polarisé linéairement le faisceau de lumière diffusée présente généralement une polarisation elliptique. La différence de phase Φ de la composante verticale et de la composante horizontale est une fonction de l'indice de réfraction et de la taille des particules diffusantes. En polarisant la lumière diffusée, au moyen d'une lame quart d'onde, on peut déterminer l'angle de phase Φ par la relation :

$$\operatorname{tg} \Phi = (i_5 - i_6)/(i_3 - i_4) \quad (33)$$

avec :

- i_3 intensité diffusée avec l'analyseur à 45° de la verticale,
- i_4 intensité diffusée avec l'analyseur à 135° de la verticale,
- i_5 comme i_3 avec la lame quart d'onde sur le trajet du faisceau diffusé,
- i_6 comme i_4 avec la lame quart d'onde sur le trajet du faisceau diffusé.

A partir des équations de MIE on établit les courbes des positions angulaires des maximum et minimum de $\operatorname{tg} \Phi$ en fonction de x . On compare les positions des minimums et des maximums des angles de phase mesurés, aux courbes théoriques, et on en déduit la valeur de x .

Effet de polydispersité

Les différentes méthodes, que nous avons examinées, appliquées à l'étude d'un système monodispersé, fournissent la même valeur de taille particulière, dans la limite des erreurs de mesure. Par contre, dans le cas d'un système polydispersé la taille moyenne obtenue dépendra de la méthode utilisée. Ceci résulte évidemment, du fait, que les fonctions de diffusion présentent des variations complexes avec les variations de dimensions à l'intérieur d'un système donné.

Pour étudier un système polydispersé, par diffusion de la lumière, on devra introduire dans les équations correspondant à chaque méthode, l'expression mathématique qui caractérise la dispersion de tailles des particules autour de la taille la plus fréquente.

Cette expression mathématique ou fonction de distribution est définie par plusieurs paramètres :

1° La taille la plus fréquente : diamètre modal.

2° La dispersion des tailles autour du diamètre modal : déviation standard.

3° L'obliquité ou défaut de symétrie autour de cette valeur modale.

Il suffit en général de connaître deux paramètres, pour pouvoir calculer le troisième. Les équations de diffusion comprendront, donc, deux inconnues. On les résoudra, en effectuant des mesures d'intensité pour deux ou plusieurs longueurs d'onde déterminées. Les variations des fonctions ainsi définies en fonction de la taille, présenteront une valeur commune qui définira la valeur des deux paramètres recherchés.

Soit N_i particules de rayon r_i appartenant à un système polydispersé ; leur contribution à l'intensité diffusée sera :

$$(R_{\theta, v})_i = (\lambda/2\pi)^2 N_i i_1(\theta)$$

et leur concentration :

$$c_i = (4 \pi D/3) N_i r_i^3$$

Si la distribution des particules est représentée par une fonction continue $F(r)$, le produit $F(r_i) dr_i$ représentant le nombre de particules de rayon r_i , les équations ci-dessus s'écriront :

$$(R_{\theta, v})_i = (\lambda^2/4 \pi^2) F(r_i) i_1(\theta) dr_i$$

$$C_i = (4 \pi D/3) F(r_i) r_i^3 dr_i$$

et l'intensité diffusée spécifique pour tout le système sera :

$$\frac{R_{\theta, v}}{c} = \frac{3\lambda^2}{16\pi^3 D} \frac{\int_0^\infty F(r) i_1(\theta) dr}{\int_0^\infty F(r) r^3 dr} \quad (34)$$

ou bien si l'on utilise le paramètre x , avec $F(r) = f(x)$:

$$\frac{R_{\theta, \nu}}{c} = \frac{3}{2D\lambda} \frac{\int_0^{\infty} f(x) i_1(\theta) dx}{\int_0^{\infty} f(x) x^3 dx} \quad (34a)$$

Si les particules sont suffisamment petites pour que l'on ait la relation $2x(m-1) \ll 1$, on peut utiliser la loi de RAYLEIGH-GANS, et il vient :

$$\frac{R_{\theta, \nu}}{c} = \frac{3}{2D\lambda} \left(\frac{m^2-1}{m^2+2} \right)^2 \cdot \frac{\int_0^{\infty} x^6 f(x) P(\theta) dx}{\int_0^{\infty} x^3 f(x) dx} \quad (35)$$

Les équations correspondant aux autres méthodes de diffusion peuvent être adaptées de la même manière au cas d'un système polydispersé.

DEUXIÈME PARTIE

Description des systèmes colloïdaux
et étude physico-chimique
du colloïde d'yttrium

1. — DESCRIPTION DES SYSTÈMES COLLOÏDAUX.

Les systèmes que nous avons étudiés en diffusion lumineuse appartiennent au groupe des colloïdes minéraux. Certains caractères distinctifs apparaissent dans la description de chacun de ces colloïdes.

Hémicolloïde de thorium

Les hémicolloïdes, auxquels appartient le sol de thorium étudié, sont des systèmes colloïdaux, de poids moléculaire relativement faible. Bien que l'existence générale des hémicolloïdes minéraux ait été depuis longtemps postulée pour des raisons de continuité, on ne trouvait dans la littérature que peu de renseignements sur de tels systèmes, avant la publication récente des travaux de DUCLAUX [7].

Après avoir indiqué le mode de préparation des hémicolloïdes, DUCLAUX présente leurs caractères généraux que nous allons rappeler rapidement :

- ils sont très solubles dans l'eau, la concentration pouvant atteindre plusieurs centaines de grammes par litre ;

- ils se dispersent spontanément dans l'eau, et dans quelques liquides organiques de constante diélectrique élevée ;

- leur viscosité est faible en solution diluée ; elle croît très rapidement avec la concentration ;

- leur pression osmotique est élevée ;

- leur stabilité vis-à-vis des agents flocculants est grande.

Par tous ces caractères, les hémicolloïdes se rapprochent beaucoup des macromolécules organiques. Cependant la taille et la constitution chimique des micelles les apparentent aux colloïdes minéraux.

C'est à cette classe colloïdale, intermédiaire entre les macromolécules organiques et les micelles colloïdales qu'appartient le

sol d'hydroxyde de thorium, dont le mode d'obtention a été donné par DUCLAUX et dont la préparation a été réalisée par le Département des Radioéléments Artificiels.

Au cours de cette préparation on utilise la possibilité de partage entre l'eau et un solvant organique ; le sol d'hydroxyde de thorium étant formé par une hydrolyse à chaud, on le concentre et on le purifie, par agitation avec un liquide organique convenablement choisi ; une évaporation, à l'air libre, à la température ambiante, afin d'éliminer le liquide organique donne alors une gelée amorphe transparente, que l'on dissout ensuite dans une faible quantité d'eau. On obtient ainsi un sol, de concentration élevée (60 mg/ml en thorium), de très grande stabilité.

Les micelles examinées en microscopie (*) se situent, par leur taille, dans la région inférieure extrême du domaine colloïdal ; elles paraissent approximativement sphériques. Cependant, une interprétation, plus approfondie, de l'étude microscopique s'avère difficile : l'affinité de la micelle colloïdale pour le solvant, se traduit sur les clichés, par des images peu nettes ; les agglomérats de particules observés, peuvent être dus à la formation d'artefacts, pendant la préparation de l'échantillon.

L'étude de ce sol, en microscopie électronique fournit donc des renseignements fragmentaires, et une caractérisation plus complète, au point de vue dimensionnel, au moyen d'une autre méthode, s'avère nécessaire.

Colloïde d'or

Les hydrosols d'or sont connus depuis très longtemps. On les prépare, principalement, par voie chimique, au moyen de divers agents réducteurs. Tous les corps susceptibles de réduire au stade métallique une solution d'acide aurichlorhydrique ou d'aurate peuvent donner des hydrosols pour des concentrations et un pH convenable. Les caractéristiques des hydrosols (dispersion, dimension et composition chimique des micelles) dépendent des vitesses de réduction, de formation des germes métalliques, de croissance des cristaux, et du type de réducteur utilisé. Après avoir longtemps discuté de la nature de l'or colloïdal, les auteurs (PAULI, FUCHS, KAUTSKY [9]) ont conclu à une structure métallique des micelles. Les micelles peuvent présenter des formes diverses, en relation avec le mode de préparation du sol ; à la suite des études réalisées sur ce point, il apparaît que les formes sphéroïdales et cubiques sont les plus répandues. La stabilité des sols d'or est renforcée par la présence, dans la solution, de certains colloïdes lyophiles (gélatine,

(*) Examen réalisé par le Service de Microscopie Electronique du C.E.A.

caséine...) qui en se déposant à la surface des micelles d'or empêchent celles-ci de s'agglomérer.

Les sols d'or, ont depuis quelques années, pris place parmi les colloïdes radioactifs à usage thérapeutique. Les chimistes se sont alors attachés à améliorer les techniques d'obtention de ces sols, de manière à obtenir des colloïdes possédant les qualités requises pour leur utilisation dans ce domaine particulier.

Le colloïde, que nous présentons ici, est préparé par le Service de Production des Radioéléments Artificiels, selon une technique qui s'inspire des considérations de TURKEVITCH sur la formation des sols d'or. Le processus de préparation mis au point par HENRY, HERCZEG et FISHER [8] comporte deux étapes :

— la nucléation au cours de laquelle, se forment des particules de 40 à 50 Å ; ces petites particules ou germes sont obtenues par réduction de l'or par le glucose ;

— la croissance, pendant laquelle on utilise les propriétés réductrices de la gélatine pour provoquer la formation des micelles à partir des germes qui deviennent des centres de cristallisation.

Ce mode de préparation fournit un sol stable, de coloration rouge rubis ; la stabilité est assurée par l'action de la gélatine qui, comme l'a montré BONTOUX [9] établit des liaisons complexes à la surface des micelles ; elle s'oppose à l'action des agents floculants, et empêche tout grossissement ultérieur des micelles.

L'examen (*) en microscopie électronique, après élimination de la gélatine, afin d'assurer la netteté des clichés, montre que les micelles d'or sont sphériques et sensiblement de la même taille.

Colloïde d'yttrium

Certains agents complexants organiques réagissent avec les métaux des terres rares, pour former des composés complexes. Selon la structure de l'agent chélatant, peut intervenir une peptisation de certains de ces composés insolubles, peptisation qui arrêtée à un stade intermédiaire, se traduira par la formation d'un sol.

Parmi les divers sols des terres rares, qu'on peut ainsi obtenir, celui d'yttrium présentait un intérêt particulier en vue de son utilisation, en thérapeutique à l'état de radiocolloïde.

C'est afin de préciser, d'une part les conditions de formation et d'obtention des colloïdes d'yttrium, d'autre part le choix d'un modèle micellaire (donc la concentration en substance dispersée), qu'une étude des réactions de complexation a été entreprise, dans le cadre de ce travail. Elle est exposée dans le chapitre suivant.

(*) Réalisé par le Service de Microscopie Electronique du C.E.A.

2. — ÉTUDE DES SOLUTIONS COLLOÏDALES D'YTTRIUM.

Parmi les différents procédés utilisés pour préparer les solutions colloïdales, celui faisant intervenir la peptisation d'un précipité est un des plus courants. On peut définir la peptisation comme le processus de transformation de substances précipitées à l'état colloïdal, au moyen de méthodes chimiques.

Le mécanisme de la peptisation qui pose le problème de la stabilité des colloïdes minéraux est encore discuté. Beaucoup d'agents peptisants sont des électrolytes. On peut alors penser qu'il y a adsorption sur le précipité des ions du peptisant, ce qui augmente la densité de charge et par suite la stabilité. On peut aussi admettre, comme pour l'origine de la charge, qu'il ne s'agit pas d'un simple phénomène physique, et que cette ionisation s'explique par la théorie de la dissociation. Ainsi SOUCHAY [40], considère la peptisation comme une véritable réaction chimique entre les groupements actifs des granules et l'électrolyte, réaction qui prend la forme du processus inverse de polycondensation des ions.

Les chelates peuvent constituer également des agents peptisants très actifs : ils sont susceptibles de former des composés complexes à la surface des grains de précipité ; cette action se traduit alors par un apport de charges électriques qui provoquent la dispersion des granules et la formation de groupements lyophiles qui favorisent leur stabilité.

Comme l'a noté PACKTER [10], dans son travail sur le mécanisme de peptisation des sols et des suspensions, le pouvoir peptisant varie avec la concentration en sol, la structure du sel métallique, et la structure de l'agent peptisant. Parmi les composés organiques, possédant une structure favorable au mécanisme de peptisation, nous avons retenu, l'acide citrique, qui comme l'a montré PACKTER, est un agent peptisant très énergique.

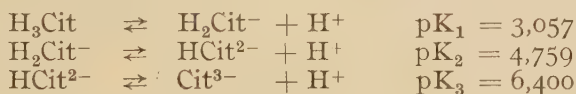
ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE

L'acide citrique, agent complexant.

A — Dissociation.

C'est un triacide, possédant une fonction alcool tertiaire.

Les réactions de dissociation et les constantes de stabilité correspondantes sont connues :



Il est donc possible de tracer la courbe des concentrations des ions citriques en fonction du pH, compte tenu de la force ionique de la solution et de la concentration initiale [13].

La dissociation commence à être sensible à $\text{pH}=2$; elle est presque complète à $\text{pH}=7$.

B — Pouvoir complexant.

Madame BERTIN considère, dans son étude des complexes ferri-citriques [11] que l'acide citrique possède trois fonctions acides faibles et une extrêmement faible, provenant du H^+ de l'hydroxyle. Si cette théorie donne des résultats exacts au point de vue des mécanismes réactionnels, elle s'avère imparfaite lorsqu'on veut expliquer la structure des complexes. On est donc amené, à considérer, qu'en milieu acide ou neutre cette fonction alcool autorise des liaisons de coordinence, tandis qu'en milieu basique, elle se comporte comme un radical acide faible. L'établissement de cette liaison secondaire avec le cation déjà relié ioniquement à un, deux ou trois radicaux anioniques, fait de l'acide citrique un chélate bidentate, tridentate ou tétradentate.

Recherches personnelles

Parmi les techniques couramment utilisées pour l'étude des complexes nous avons choisi la méthode conductimétrique d'un emploi commode. Parallèlement, des mesures de potentiométrie pH nous ont permis de définir les zones d'existence des complexes et de confirmer les résultats obtenus par la première méthode.

Produits

Les réactifs utilisés avaient les caractéristiques suivantes :

— Acide citrique pur cristallisé, à une molécule d'eau. La conservation de la solution aqueuse d'acide citrique étant délicate il est nécessaire de la doser fréquemment.

— Nitrate d'yttrium, Prolabo. Les solutions étaient dosées par l'éthylènediamine tétraacétique selon une technique préconisée par BRUNISHOLZ et R. CAHEN [32].

Appareils

a) Nous avons utilisé un conductimètre WORSICHT. La solution étant thermostatée (au cours d'une mesure les variations de température ne dépassent pas 2/10 de degré), l'erreur relative sur les mesures de conductivité reste inférieure à 10^{-3} .

b) Un pHmètre PHILIPS. Les lectures sont faites au 50^e d'unité pH près, sur une gamme étendue de pH.

A — Mise en évidence des complexes.

Principe : à des solutions de nitrate d'yttrium de pH connu, on ajoute de l'acide citrique et on suit l'évolution du pH et de la conductivité : l'apparition de points d'inflexion dans le premier cas et de points anguleux dans le second cas correspond à la formation d'un complexe.

Une étude préalable de titration de l'yttrium par la soude nous a permis de définir le pH de formation de l'hydroxyde d'yttrium et par conséquent de délimiter la zone de pH à explorer.

Cette zone s'étend entre pH = 2 et pH = 7 : à la première valeur correspond le début de la dissociation de l'acide, à la deuxième l'apparition de l'hydroxyde d'yttrium insoluble.

On a donc exploré les 3 zones de pH suivantes :

pH 2 — 3,5	où les ions H^2Cit^- prédominent
pH 4 — 5,5	où les ions HCit^{2-} prédominent
pH 6 — 7	où les ions Cit^{3-} prédominent.

En pratique les solutions de nitrate d'yttrium étaient portées initialement au pH désiré par addition de soude ; les solutions d'acide citrique étaient portées à un pH en général supérieur à celui de la solution d'yttrium correspondante ceci afin d'éviter une baisse trop importante de pH lors de l'addition de l'acide à la solution yttrique.

Potentiométrie pH

Brièvement résumés nos résultats sont les suivants :

— En milieu acide l'addition d'acide citrique ne provoque pas de variation notable du pH.

— En milieu faiblement acide et en milieu neutre on observe par contre une baisse brusque du pH de la solution, puis lorsqu'on a presque atteint le rapport molaire 1/1 (compte tenu de la dissociation de l'acide) le pH remonte rapidement.

La courbe de variations du pH présente 2 points d'inflexion :

— En milieu faiblement acide pour les rapports molaires 1/1 et 2/1 (fig. 2).

— En milieu neutre pour les rapports 1/1 et 3/2 (fig. 3).

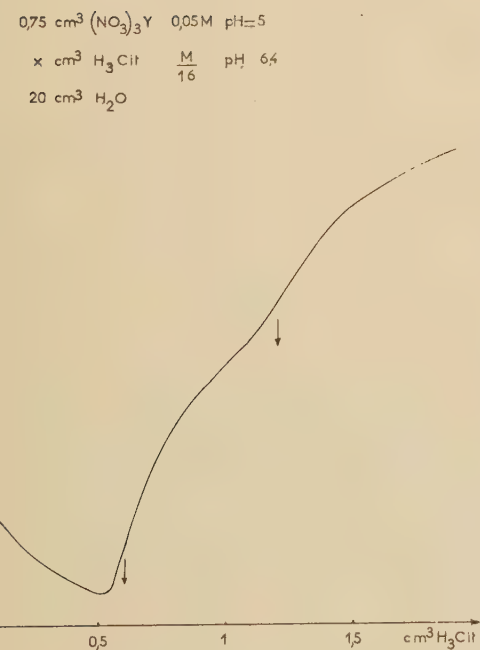


FIG. 2

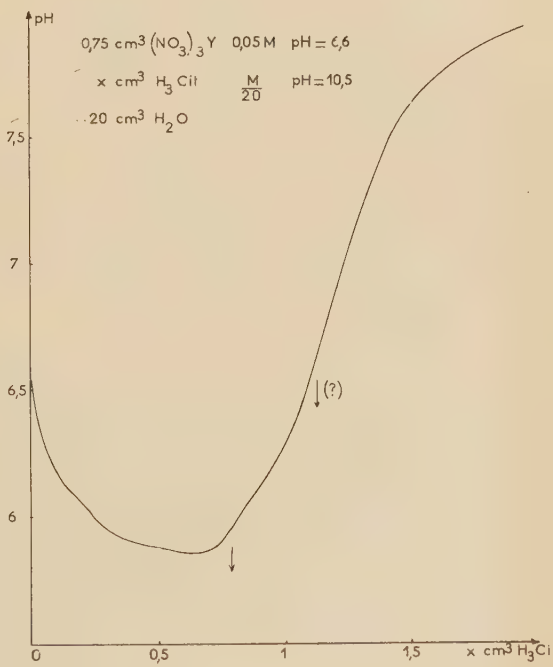


FIG. 3

Conductimétrie

En milieu acide la conductivité de la solution croît linéairement ; à chaque point de formation quantitative du complexe correspond une diminution de pente de la droite qui se traduit par un point anguleux. On obtient ainsi 3 points anguleux pour les rapports molaires 1/1, 2/1 et 3/1 (fig. 4).

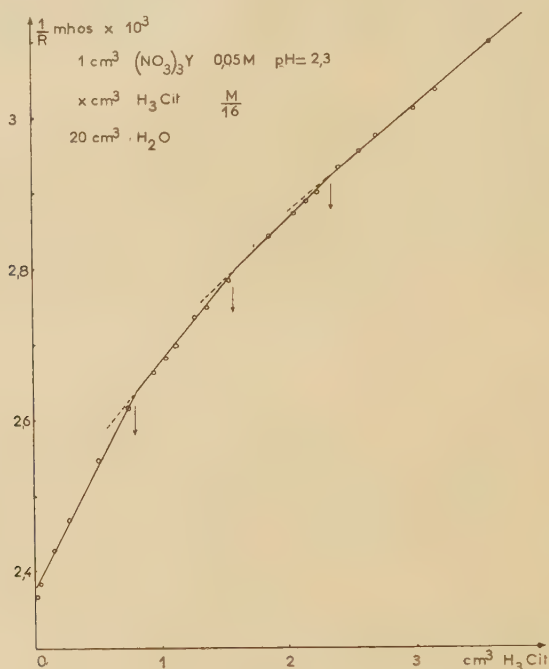


FIG. 4

En milieu faiblement acide et en milieu presque neutre, on observe d'abord une légère baisse de conductivité ; puis, pour le rapport molaire 1/1, la conductivité se met à croître linéairement ceci se traduisant graphiquement par un point anguleux très net. Un deuxième point anguleux net apparaît dans les deux cas, pour le rapport molaire 2/1 en milieu faiblement acide et 3,2 en milieu neutre, confirmant ainsi les résultats des mesures de potentiométrie pH (fig. 5 et 6).

Remarques

— La formation d'un précipité a été observée et étudiée par TEVEBAUGH [13] ; nous l'avons également obtenu en utilisant des concentrations cinquante fois plus élevées que celles intervenant dans les mesures décrites ci-dessus, durant lesquelles aucun trouble n'a été observé.

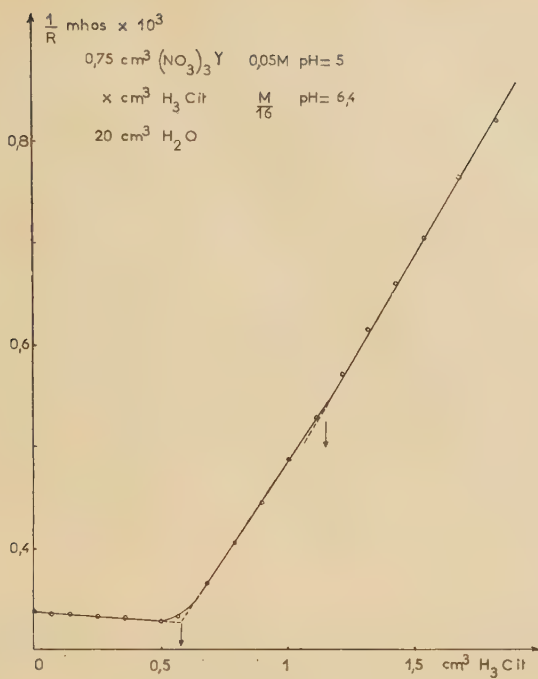


FIG. 5

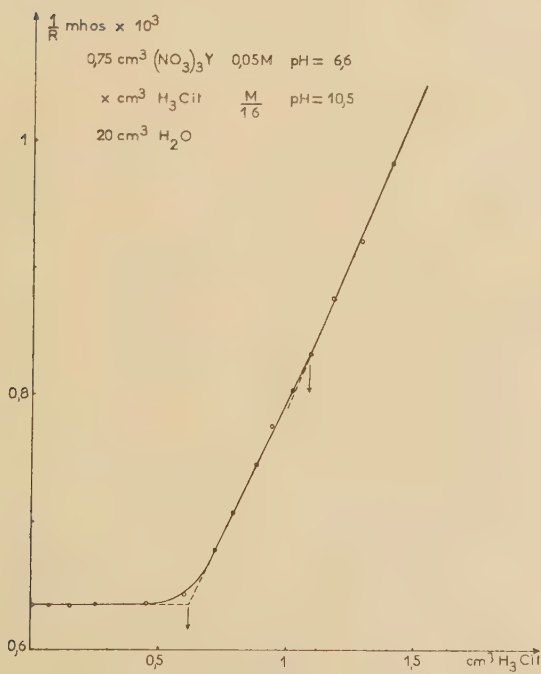


FIG. 6

— Lorsque, en milieu neutre, on obtient le rapport molaire 2/1 la concentration en protons est encore trop grande pour que se forme le complexe correspondant, signalé par TEVEBAUGH dans le cas du lanthane et par BOBTELSKY [12] dans le cas du cérium.

B — Détermination du pH de formation des complexes.

On se place ici dans un rapport molaire acide citrique sur yttrium donné et, on mesure les variations de pH et de conductivité provoquées par l'addition progressive de soude. Par ce processus on peut atteindre les milieux de pH plus élevés et espérer caractériser les complexes non accessibles par la technique décrite dans le paragraphe précédent.

Les rapports molaires 1/1, 3/2 et 2/1 ont été étudiés ; le pH initial des solutions était de 2,3.

Potentiométrie pH

Une quantité relativement importante de soude est nécessaire pour élever notablement le pH de la solution. La courbe présente, selon les rapports molaires, deux ou trois points d'inflexion très apparents mais d'une localisation difficile.

Rapports 1/1 et 2/1 : 3 points correspondant à des milieux faiblement acide, neutre et basique (fig. 7).

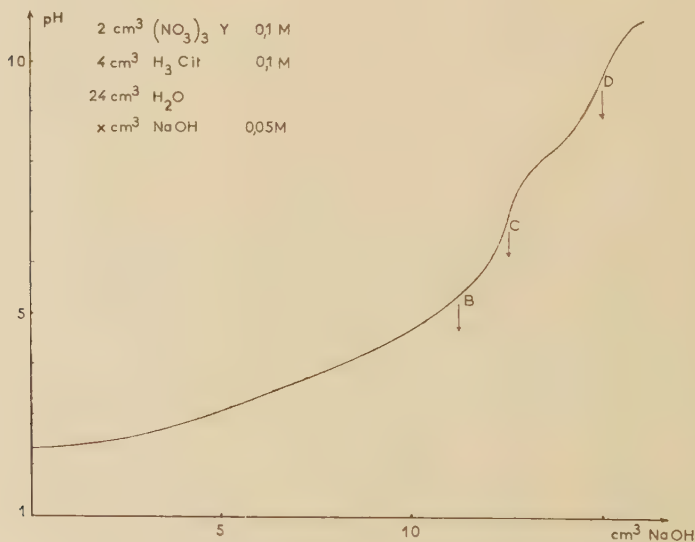


FIG. 7

Rapport 3/2 : 2 points correspondant à des milieux neutre et basique.

Conductimétrie

La conductivité décroît linéairement tout d'abord, passe par un minimum, et ensuite se met à croître selon une droite, qui présente par endroits des variations de pente.

Dans le cas des rapports 1/1 et 2/1 on observe un point anguleux au départ et ensuite dans la partie ascendante de la courbe, trois points anguleux très nets, correspondant sensiblement aux trois points d'inflexion observés sur les courbes de potentiométrie pH (fig. 8).

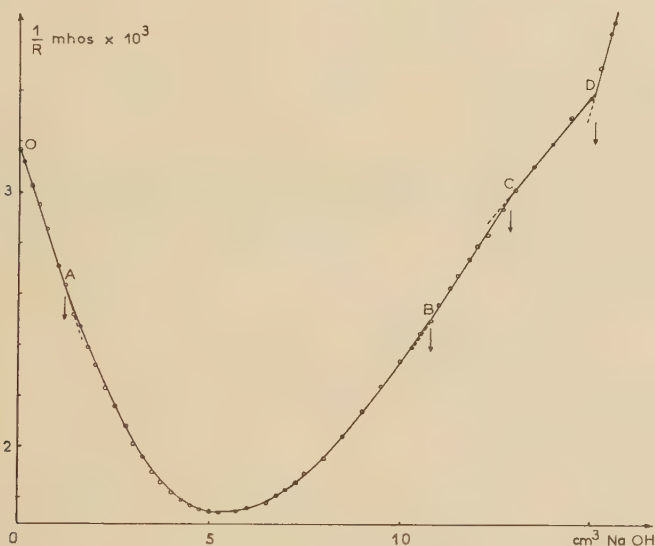


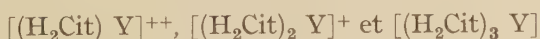
FIG. 8

Interprétation

A — Analyse des résultats expérimentaux.

Les premières séries de mesures s'interprètent facilement en admettant la formation des complexes suivants :

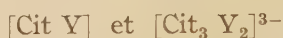
en milieu acide :



en milieu faiblement acide :



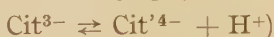
en milieu neutre :



En outre les dernières séries de mesure, en permettant d'explorer la zone des pH élevés, nous ont permis de mettre en évidence les complexes suivants :



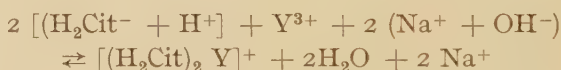
(Cit' désigne en milieu alcalin $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7$:



Grâce à ces dernières expériences le pH de formation de tous les complexes a pu être déterminé.

De plus de l'allure des courbes de conductimétrie, on peut déduire les réactions de formation des complexes. Nous donnons à titre d'exemple le cas du rapport molaire 2/1 (Fig. 8). Appelons O le point de départ, A, B, C et D les quatre points anguleux.

Partie OA :



les charges ioniques passent de 7 à 3 : la conductivité décroît.

Partie AB :



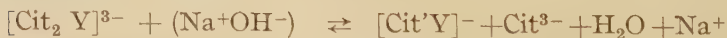
les charges passent de 1 à 3 : les ions Na^+ sont très mobiles ; la conductivité croît.

Partie BC :



les charges passent de 1 à 5 la conductivité croît plus rapidement.

Partie CD :



les charges passent de 3 à 5 la conductivité croît moins rapidement que selon BC.

Connaissant les quantités d'yttrium et d'ions citriques, présents dans la solution, il est possible de calculer les quantités de soude nécessaire pour neutraliser les ions complexes acides ; ces valeurs nous sont également données par la différence des abscisses des deux points d'inflexion correspondant. On constate qu'il y a un bon accord entre les valeurs calculées d'après les réactions ci-dessus et les valeurs mesurées.

B — *Revue générale des complexes formés.*

Les complexes ainsi caractérisés peuvent être classés en séries correspondant chacune aux propriétés chélatantes particulières de l'acide citrique, selon la zone de pH envisagé.

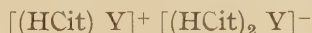
1^o En milieu acide les trois complexes cationiques ou neutres :



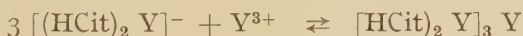
ont été mis en évidence.

2^o Lorsqu'on passe progressivement à un milieu basique, on rencontre des ions complexes anioniques qui peuvent établir des liaisons ioniques simples avec les ions yttrium en excès, pour donner des sels d'ions complexes insolubles.

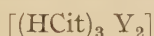
a) En milieu faiblement acide, existent les deux complexes successifs :



Si l'on a un excès d'yttrium la réaction suivante intervient :



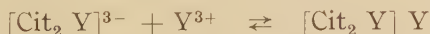
ce sel d'ion complexe, signalé par BOBTELSKY a pu être formulé :



b) En milieu neutre, se forment les complexes :



Avec un excès d'yttrium, il intervient la réaction :



Il se forme le sel d'ion complexe $[\text{Cit} \text{Y}]_2$ insoluble.

c) Pour essayer d'interpréter les phénomènes observés en milieu basique, rappelons succinctement les résultats obtenus par MOELLER [33], dans son étude des complexes des terres rares et de l'éthylène diamine tétraacétique H_4 (enta).

Il conclut à l'existence d'un complexe acide $H [Ln (enta)]$; cet acide peut réagir avec la terre rare en excès pour donner le sel d'ion complexe insoluble $Ln [Ln (enta)]_3$.

L'électrolyse de ce sel confirme cette structure :

— précipitation d'hydroxyde hydraté à la cathode ;

— rassemblement des ions $Ln (enta)^-$ à l'anode ;

— en milieu basique l'acide citrique se comporte comme un tétraacide, ce qui permet d'établir un parallèle avec l'éthylène diamine. Nous avons caractérisé le complexe $[Y Cit']^-$ qui par addition d'yttrium doit conduire au sel insoluble :



BOBTELSKY l'a caractérisé dans le cas du cérium.

CONDITIONS DE FORMATION DU COLLOÏDE D'YTTRIUM.

Les résultats énoncés dans le paragraphe précédant nous permettent d'expliquer les phénomènes qui interviennent lorsqu'on hydrolyse une solution d'acide citrique et d'yttrium contenant des quantités variables d'acide citrique. Les réactions qui se produisent dans la solution dépendent du pH et du rapport molaire :

$$R = (H_3 Cit)/(Y)$$

Elles sont représentées dans le tableau suivant :

pH	$R < 0,75$	$0,75 < R < 1$	$R > 1$
5	$\left\{ \begin{array}{l} Y(Y_2 Cit_3) \\ Y(Y Cit_2) \\ + \text{excès } Y^{3+} \end{array} \right\} \text{Précipité}$ $\downarrow$ $(Y Cit')^- + \text{excès } Y^{3+}$ $\downarrow$	$\left\{ \begin{array}{l} Y(Y_2 Cit_3) \\ Y(Y Cit_2) \\ + \text{excès } Y^{3+} \end{array} \right\} \text{Précipité}$ $\downarrow$ $(Y Cit')^- + \text{excès } Y^{3+}$ $\downarrow$	$\left\{ \begin{array}{l} Y(Y_2 Cit_3) \\ Y(Y Cit_2) \\ + \text{excès } Cit^{3-} \end{array} \right\} \text{Solution claire}$ $\downarrow$ $(Y Cit')^- + \text{excès } Cit'^{4-}$ $\downarrow$
7	$\left\{ \begin{array}{l} (Y Cit')_3 Y \\ + \text{excès } Y^{3+} \end{array} \right\} \text{Précipité}$	$\left\{ \begin{array}{l} (Y Cit')_3 Y \\ + \text{excès } Cit'^{4-} \end{array} \right\} \text{Solution colloïdale}$	$\left\{ \begin{array}{l} (Y Cit')^- \\ + \text{excès } Cit'^{4-} \end{array} \right\} \text{Solution claire}$

Influence du rapport molaire

On voit d'après le tableau ci-dessus que l'hydrolyse jusqu'à un pH déterminé d'une solution de citrate d'yttrium contenant des quantités variables d'acide citrique conduit selon la valeur du rapport molaire à des solutions renfermant un précipité, un colloïde ou un complexe soluble.

— On obtient une solution claire contenant l'ion complexe $(Y\text{ Cit}')^-$ pour $R > 1$;

— Si le rapport molaire est inférieur à 0,75, c'est-à-dire si l'on a un excès d'yttrium important, il se forme le sel de l'ion complexe correspondant et l'on se trouve en présence d'un précipité ;

— Entre ces deux valeurs du rapport molaire, c'est-à-dire si R est compris entre 0,75 et 1, le composé insoluble $Y_4\text{Cit}'_3$ qui aurait tendance à se former se trouve peptisé par les ions citriques en excès et reste à l'état de sol.

Influence du pH

D'autre part pour un rapport R donné, l'état final dépendra évidemment du pH.

Ainsi pour une solution d'acide citrique et d'yttrium telle que R soit compris entre 0,75 et 1, selon la valeur du pH auquel on amène cette solution, on se trouvera en présence d'un précipité d'une solution colloïdale, ou d'une solution claire. En effet le composé insoluble $(Y\text{ Cit}')_3Y$ qui se forme en milieu neutre, se trouve à partir d'un pH donné, peptisé par les ions citriques en excès ; l'état de dispersion de ce composé insoluble dépend de la concentration en ions hydroxydes.

Relation pH - rapport molaire.

Les phénomènes décrits précédemment sont représentés schématiquement sur la figure 9 qui illustre la relation qui existe entre le pH et le rapport molaire.

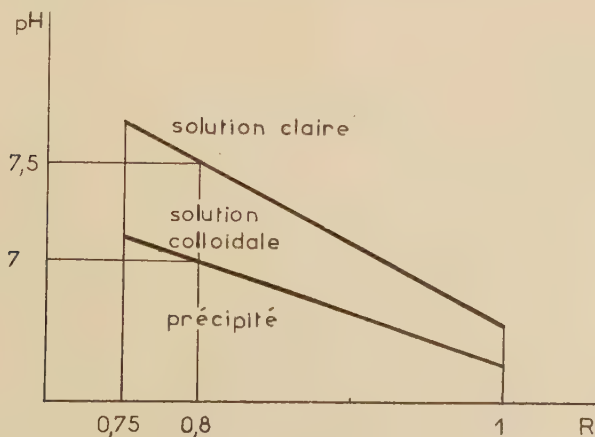


FIG. 9

On voit que pour un rapport molaire compris entre 0,75 et 1, il suffit d'hydrolyser la solution jusqu'à une valeur convenable du pH pour obtenir la phase colloïdale.

Etant donné l'intérêt particulier que pouvaient présenter en vue de leur utilisation, les solutions colloïdales dont le pH est voisin de la neutralité, nous avons fixé, à priori, le rapport molaire à 0,8. Dans ces conditions, la phase colloïdale se situe entre pH 7 et pH 7,5. A pH 7 correspond une suspension, constituée par le précipité finement dispersé. Au delà du pH 7 et jusqu'à pH 7,5 on obtient une solution colloïdale dont l'opalescence est d'autant plus marquée, que le pH est voisin de 7.

Processus d'obtention

Nous avons, alors, multiplié les expériences d'hydrolyse de manière à normaliser les paramètres chimiques, et à rendre la préparation plus facilement réalisable sur le plan industriel. Nous avons conclu de ces essais, qu'il fallait distinguer trois phases dans la réaction d'hydrolyse ; une phase initiale et une phase terminale où il était nécessaire d'élever la température de la solution, dans le premier cas pour provoquer la formation du précipité, dans le second cas pour accélérer et achever la peptisation de ce précipité ; enfin une phase intermédiaire à température ambiante, où l'on atteignait par addition de base, le domaine où la peptisation intervenait.

La préparation effectuée dans ces conditions fournit une solution colloïdale dont l'opalescence est d'autant plus marquée que le pH est voisin de 7. Les particules observées en microscopie électronique, paraissent être sphériques. La micelle est constituée d'yttrium et de citrate de sodium dans un rapport égal à 0,8. La composition chimique de la solution colloïdale est, dans ces conditions :

citrate d'yttrium colloïdal ...	$4,8 \cdot 10^{-3}$ g/ml
nitrate de sodium	$5,1 \cdot 10^{-3}$ g/ml.

TROISIÈME PARTIE

Etude des colloïdes
par diffusion de la lumière

1. — APPAREILLAGE DE DIFFUSION LUMINEUSE.

Description de l'appareil

Nous avons utilisé pour nos mesures de diffusion lumineuse le photo-gonio-diffusomètre, conçu et mis au point par WIPPLER* et SCHEIBLING [29], et réalisé par la firme S.O.F.I.C.A. Les constructeurs ayant donné (*) une description détaillée de cet appareil, et justifié par ailleurs [29], les solutions adoptées pour sa réalisation, nous nous bornerons à le décrire succinctement.

Le montage optique est représenté schématiquement sur la figure 10. La direction et la section du faisceau de lumière incidente

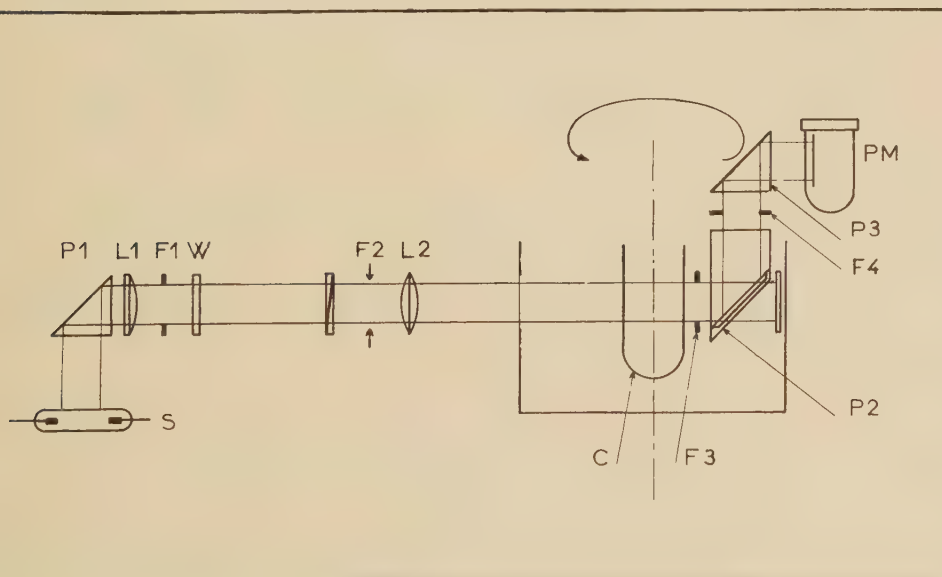


FIG. 10

(*) S.O.F.I.C.A. — Notice d'emploi du photo-gonio-diffusomètre N° 40 000A.

issue de la source S (lampe à vapeur de mercure SP 500), sont déterminées respectivement, par le prisme à réflexion totale P₁ et la fente source F₁. La lentille condenseur L₁ fait une image agrandie deux fois de la lampe à vapeur de mercure sur la fente réglable F₂. La lentille principale L₂ forme de la fente source une image en vraie grandeur sur la face d'entrée de la cellule de mesure C. Un filtre W (Wratten) est placé sur le trajet du faisceau. L'interposition dans le faisceau incident de polariseurs type polaroïde permet d'éclairer la cellule en lumière polarisée, soit horizontalement, soit verticalement.

A la sortie de L₂ la lumière incidente pénètre à travers un verre à faces parallèles dans le liquide (benzène) contenu dans la cuve entourant la cellule de mesure, de forme cylindrique. Le benzène ayant un indice de réfraction égal à celui du verre utilisé, on élimine ainsi la lumière parasite souvent importante, due aux réflexions et réfractions sur les faces de la cellule de mesure.

Le système optique du faisceau diffusé est solidaire d'un plateau mobile autour de l'axe de la cellule de mesure. Au cours de son déplacement le plateau oblige le bloc faisceau diffusé à décrire un arc de cercle autour de la cellule de mesure de façon à voir la lumière diffusée sous différentes positions angulaires. La lumière diffusée est reçue à sa sortie par la fente F₃ et par un prisme spécial à lame d'air P₂ donnant une réflexion totale. Le prisme P₃ renvoie la lumière diffusée sur la photocathode d'un multiplicateur d'électrons. Le courant fourni par le phototube est reçu par un galvanomètre à six gammes de sensibilité.

La quantité de courant fourni par le phototube, dépend évidemment du pouvoir diffusant de la solution étudiée, mais aussi de l'intensité du faisceau de lumière incident, de la valeur du volume diffusant, et de la distance de la photocathode au centre de la cellule. La contribution de ces trois derniers facteurs ne pouvant être mesurée séparément, nous devons la déterminer indirectement par un étalonnage de l'appareil.

ÉTALONNAGE D'UN APPAREIL DE MESURE DE DIFFUSION LUMINEUSE.

L'étalonnage de l'appareil de mesure a toujours constitué pour les utilisateurs un problème délicat. Cette difficulté est illustrée par la diversité des matériaux employés comme étalons.

Des essais, avec des surfaces de pouvoir diffusant connu ont été effectués, par certains auteurs : ainsi, BRICE [14] a suggéré l'em-

ploi de diffuseurs d'oxyde de magnésium. Cependant des corrections délicates devant être effectuées pour tenir compte de la faible quantité de lumière réfléchie par de tels matériaux, l'utilisation de ces étalons ne s'est pas généralisée. Certains liquides purs, comme le benzène présentent une diffusion caractéristique : leur rapport de RAYLEIGH étant établi, on peut, moyennant certaines corrections pour tenir compte de leur dépolarisation, les utiliser comme étalons. La principale difficulté réside, dans ce cas, dans la définition de leur rapport de RAYLEIGH, et du facteur de dépolarisation : pour le benzène, les résultats des auteurs diffèrent sur ce point. Depuis quelques années, on s'oriente vers l'emploi de solutions de hauts polymères, dont la turbidité est connue : des polystyrènes standard comme le Dow STYRON ($\tau = 3,5 \cdot 10^{-3}$) pour une solution à 1,5 % ont permis de réaliser de bons étalonnages. Parmi les étalons de ce type que l'on puisse se procurer facilement, on rencontre le Ludox. C'est une dispersion colloïdale fine de silice dans l'eau, de pouvoir diffusant relativement élevé, de taille particulière sensiblement uniforme (170 Å environ). Son diagramme de diffusion est symétrique ; sa dépolarisation est faible pour des solutions diluées ; son absorption dépend de l'état de vieillissement, elle est nulle pour un sol frais ; enfin, les variations des intensités diffusées avec la concentration en sol, sont à peu près linéaires si l'on prend soin d'effectuer les dilutions avec une solution de chlorure de sodium.

Les conditions d'utilisation du Ludox ont été étudiées par GORING et ses collaborateurs [15] ; ils ont montré que le Ludox constituait un excellent matériau d'étalonnage si l'on prenait la précaution :

- 1° d'utiliser des solutions fraîchement préparées ;
- 2° d'effectuer les dilutions avec une solution de NaCl 0,05 M ;
- 3° d'extrapoler les résultats à concentration nulle.

Principe

Nous avons vu précédemment que la turbidité était définie par :

$$\tau = N C d$$

avec $C d = \pi r^2 Q d \quad r = \lambda x / 2 \pi.$

Pour un système de particules de RAYLEIGH :

$$Q d = \frac{8}{3} x^4 \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2$$

et à 90° en lumière incidente naturelle :

$$i_{90} = x^6 \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2$$

il vient donc :

$$Qd = 8 i_{90} / 3 x^2$$

et pour la turbidité :

$$\tau = (2 \lambda^2 / 3 \pi) N i_{90} \quad (36)$$

La turbidité d'un système de petites particules, éclairées par un faisceau de lumière monochromatique, est proportionnelle à la quantité de lumière, qu'elles diffusent latéralement.

Application à l'étalonnage d'un appareil de mesure.

Par l'intermédiaire des relations (3) et (7a), i_{90} peut être relié au rapport de RAYLEIGH :

$$R_{90} = I_{90} b^2 / I_0 = (N_0 \lambda^2 / 8 \pi^2) i_{90}$$

N_0 représente le nombre total de particules contenues dans le volume V défini par la section du faisceau de lumière incidente ; nous désignons par V_θ , le volume de matériau diffusant, vu par le phototube, selon l'angle d'observation.

En portant cette expression de i_{90} dans l'équation (36) on obtient :

$$\tau = (16 \pi / 3) (N / N_0) (I_{90} b^2 / I_0)$$

or :

$$N = N_0 / V_{90}$$

d'où :

$$\tau = (16 \pi / 3) (b^2 / V_{90}) (I_{90} / I_0)$$

que l'on peut écrire :

$$\tau / I_{90} = (16 \pi / 3) (b^2 / V_{90} I_0) \quad (37)$$

Le rapport τ / I_{90} est donc proportionnel au carré de la distance de l'élément diffusant à la photocathode, et inversement proportionnel aux valeurs du volume diffusant et de l'intensité incidente. La mesure de ce rapport permettra donc, d'évaluer globalement ces trois quantités.

C'est la quantité, R_θ , qui intervient dans notre équation de l'intensité diffusée spécifique. Pour un volume diffusant V , observé selon l'angle θ :

$$R_\theta = b^2 I_\theta / V_\theta I_0$$

L'intensité incidente étant fixée, la déviation du spot I'_θ , en unités choisies arbitrairement, sera une quantité proportionnelle à I_θ :

$$I'_\theta = k I_\theta$$

le rapport b^2/I_0 étant défini par la relation (37) on aura :

$$R_\theta = (3/16 \pi) (V_{90} I'_\theta / V_\theta) (\tau / I'_{90})$$

La valeur du volume diffusant dépend de l'angle d'observation et du carré de l'indice de réfraction de la solution étudiée [18] ; si μ_c est l'indice de réfraction du système étalon on a la relation :

$$\mu_c^2 V_{90} = \mu_{12}^2 V_\theta \sin \theta$$

Cette expression, étant portée dans la relation précédente, on obtient :

$$R_\theta = (3/16 \pi) (\mu_{12}/\mu_c)^2 (\tau / I'_{90}) I'_\theta \sin \theta \quad (38)$$

Le Ludox étant le système étalon, si l'appareil est utilisé pour l'étude des solutions aqueuses on a :

$$\mu_c = \mu_{12}$$

et finalement :

$$R_\theta = (3/16 \pi) (\tau / I'_{90}) \sin \theta \cdot I'_\theta \quad (38a)$$

si l'on opère en lumière incidente polarisée verticalement :

$$R_\theta, v = (3/8 \pi) (\tau / I'_{90}) \sin \theta \cdot I'_\theta \quad (38b)$$

Mesures

A partir d'une solution fraîche de Ludox à 30 %, nous avons préparé, par dilution avec une solution de NaCl 0,05 M, des solutions de concentrations décroissantes. Les solutions ont été dépoussiérées par filtration sur des membranes cellulosiques (pores de 400 à 800 m μ).

Les mesures de turbidité ont été réalisées, au spectrophotomètre SAFAS, avec des cuves de verre de 5 cm d'épaisseur. La diffusion à 90°, a été mesurée en lumière incidente naturelle. La valeur de l'intensité incidente a été ajustée par réglage de la fente, de manière à ce qu'un bloc de verre servant d'étalon secondaire, donne une déviation constante du spot, fixée arbitrairement.

Les résultats des mesures pour les deux longueurs d'onde sont consignés dans le tableau suivant :

5 460 Å			
Concentration en Ludox % en poids	τ cm ⁻¹	I'_{90}	τ/I'_{90}
3	0,058 ± 0,0005	93,8 ± 0,2	6,18.10 ⁻⁴
5	0,086 ± 0,0005	119,5 ± 0,2	7,20.10 ⁻⁴
8	0,100 ± 0,001	133,1 ± 0,2	7,50.10 ⁻⁴
10	0,114 ± 0,001	139,5 ± 0,2	8,18.10 ⁻⁴

4 360 Å			
Concentration en Ludox % en poids	τ cm ⁻¹	I'_{90}	τ/I'_{90}
3	0,145 ± 0,001	45,6 ± 0,2	3,20.10 ⁻³
5	0,220 ± 0,002	52,6 ± 0,2	4,18.10 ⁻³
8	0,253 ± 0,002	55,3 ± 0,2	4,58.10 ⁻³
10	0,274 ± 0,002	56,0 ± 0,2	4,90.10 ⁻³

Ces résultats sont représentés graphiquement sur la figure 11. On a tracé la courbe $\log (\tau/I'_{90})$ en fonction de τ . Pour obtenir la valeur de ce rapport à concentration nulle, on a extrapolé la courbe jusqu'à $\tau=0$; la valeur extrapolée a alors été portée dans la relation (38b); d'où les valeurs ci-dessous :

λ Å	(τ/I'_{90}) c=0	$R_{\theta}, v/I'_{\theta} \sin \theta$
5460	$(4,60 \pm 0,05) \cdot 10^{-4}$	$(0,55 \pm 0,006) \cdot 10^{-4}$
4360	$(20,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	$(2,45 \pm 0,03) \cdot 10^{-4}$

L'intensité incidente conservant la valeur fixée, l'appareil est étalonné pour l'étude des solutions colloïdales aqueuses.

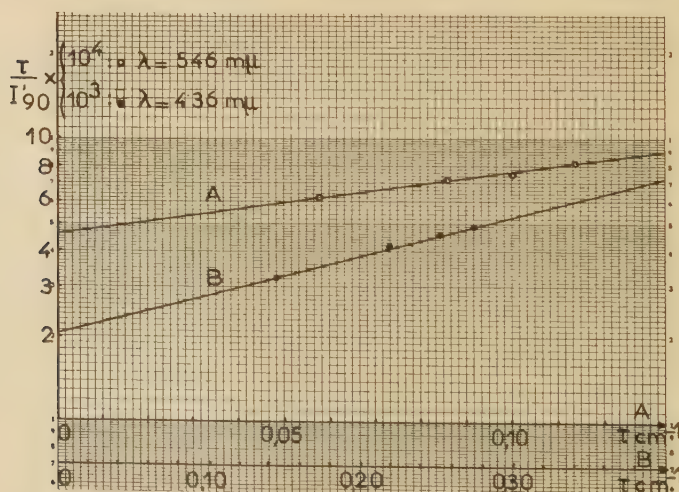


FIG. 11

2. — HÉMICOLLOÏDE DE THORIUM.

L'existence des hémicolloïdes ayant été révélée dernièrement par DUCLAUX, le sol de thorium appartenant à cette classe colloïdale intermédiaire, n'a pas encore fait l'objet, à notre connaissance, d'une étude dimensionnelle.

Par contre la détermination de la taille et de la forme des micelles de sols d'hydroxyde de thorium, non hémicolloïdaux, a été réalisée par certains auteurs. L'une des principales difficultés, rencontrée au cours de cette étude, concernait la définition, au point de vue chimique, de la substance dispersée ; si les auteurs [16, 17] s'accordent pour proposer une structure à base d'oxyde de thorium, les modèles micellaires choisis par eux, se différencient par le nombre de groupements hydroxyles ou de molécules d'eau liées. Quoi qu'il en soit, il semble que l'hémicolloïde de thorium possède une composition chimique qui lui est propre, en relation avec ses propriétés physico-chimiques et son mode de préparation. Une bonne définition, au point de vue chimique, de la micelle est importante pour l'interprétation des phénomènes de diffusion de la lumière, la validité des résultats dépendant, en partie, de la précision avec laquelle on peut connaître la concentration et la densité de la particule.

Concentration et densité de la substance dispersée

Nous avons déjà parlé du mode de préparation de l'hémicolloïde : l'hydroxyde de thorium étant formé, on élimine l'eau solvante, par agitation avec un liquide organique convenable ; après évaporation, on obtient une gelée amorphe que l'on dissout dans 1/5 de son poids d'eau. DUCLAUX a obtenu ainsi une solution hémicolloïdale, dont la densité était de 2,38, et qui contenait au litre, 4,925 atome-gramme de thorium.

La gelée, formée dans ces conditions, est constituée par de l'oxyde de thorium hydraté. Admettons que, mise en solution, elle se disperse, en conservant la même forme chimique. Connaissant les masses respectives de solvant et de substance dispersée, la densité de l'ensemble, on peut calculer la densité et la concentration en substance dispersée, de notre solution hémicolloïdale. On obtient :

$$\begin{aligned} D &= 3,29 \\ c &= 0,105 \text{ g/ml} \end{aligned}$$

Ces deux paramètres étant ainsi fixés, une mesure différentielle des indices de réfraction du système et du solvant, devait nous permettre de déterminer l'incrément d'indice de réfraction des micelles colloïdales.

Mesure d'incrément d'indice de réfraction

L'appareil utilisé était un réfractomètre interférentiel de RAY-LEIGH. La lumière incidente était rendue monochromatique, pour la détermination aux longueurs d'onde choisies, au moyen de filtres interférentiels.

La mesure a été effectuée sur des solutions d'hémicolloïde de concentrations décroissantes, à une température de 20 °C (cellule de mesure thermostatée). De la valeur de la pente de la droite, représentant les variations de la différence d'indice mesurée avec la concentration, nous avons déduit les valeurs de l'incrément d'indice de réfraction, pour les deux longueurs d'onde choisies :

$$\begin{aligned} \lambda &= 436 \text{ m}\mu & \Delta \mu/c &= 0,201 \pm 0,001 \\ \lambda &= 546 \text{ m}\mu & \Delta n/c &= 0,198 \pm 0,001 \end{aligned}$$

DIFFUSION LUMINEUSE DE L'HÉMICOLLOÏDE DE THORIUM

La solution hémicolloïdale n'est pas colorée ; les phénomènes d'absorption n'interviennent pas, d'une manière appréciable, dans le domaine du visible. Les particules hémicolloïdales étant petites on a eu recours à la méthode de l'intensité diffusée spécifique qui est la plus sensible dans ce domaine de tailles et pratiquement la seule utilisable.

L'équation de l'intensité diffusée spécifique (29b) a été transformée en y introduisant la règle théorique des mélanges (19), qui s'applique bien dans le cas des petites particules et qui présente l'avantage de ne pas faire intervenir la densité des particules dans l'équation finale. On a alors :

$$m = (\lambda^2 \mu_1 c/2 \pi \cdot \Delta \mu)^2 (R_0, v/c) \quad c=0$$

m désignant la masse de la particule.

Mesures

La diffusion a été mesurée sur des solutions de concentrations décroissantes, de manière à éliminer les effets perturbateurs dus aux interactions. Comme toute mesure de diffusion de la lumière, décrite ultérieurement, les solutions étaient dépoussiérées au préalable, par filtration sur des membranes cellulosiques (pores de 400 à 800 m μ).

La lumière incidente était polarisée verticalement ; on a mesuré l'intensité de la lumière diffusée à divers angles compris entre les angles limites ($\theta=30^\circ$ et $\theta=150^\circ$).

Une partie des valeurs mesurées, pour les deux longueurs d'onde, est représentée graphiquement sur les figures 12 et 13 sous la forme d'une variation du rapport c/I avec la concentration et avec l'angle d'observation.

Sur la figure 12 nous avons représenté les variations de ce rapport pour $\theta=90^\circ$; les courbes, correspondant aux autres valeurs de θ ont une allure identique. De la légère décroissance de ce rapport avec la concentration on déduit que l'influence des interactions bien que faible, n'est pas négligeable ; et l'extrapolation à concentration nulle représentée sur la figure, se trouve nécessaire.

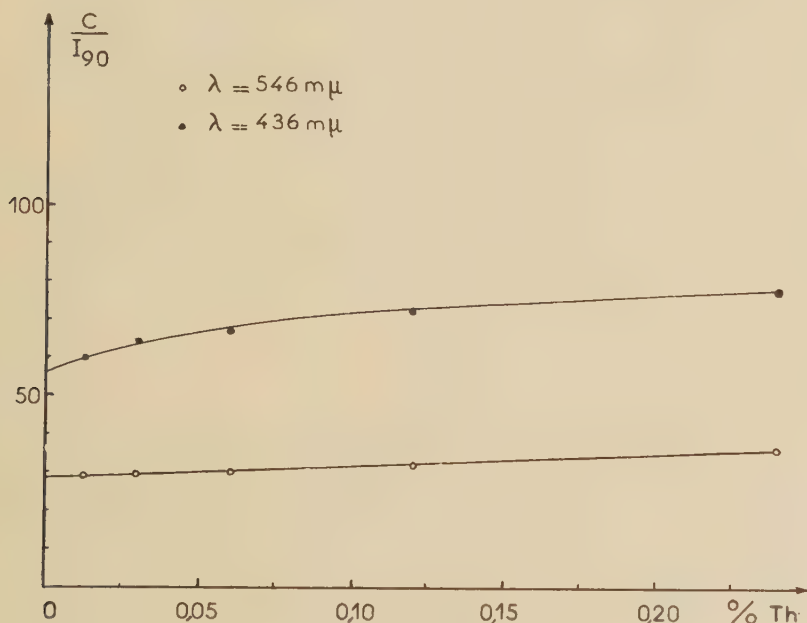


FIG. 12

Sur la figure 13, nous avons représenté, en prenant une échelle d'ordonnée logarithmique afin de faciliter le tracé, les variations de $c/I'\theta \sin \theta$ (ou $\sin \theta$ tient compte de la variation du volume diffusant avec θ), en fonction de $\sin^2 \theta/2$.

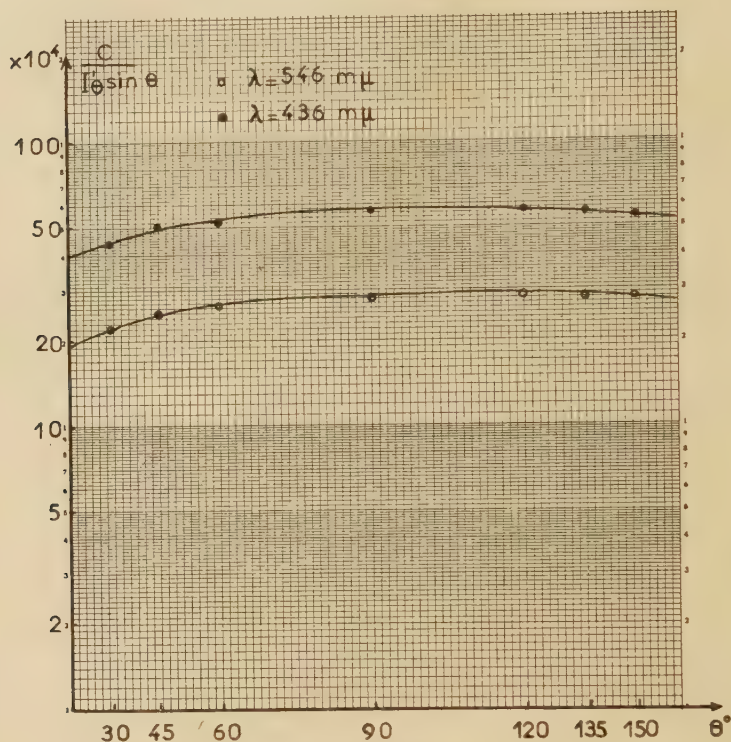


FIG. 13

On voit, d'après les valeurs du rapport de part et d'autre de $\theta = 90^\circ$, que le diagramme de diffusion de l'hémicolléide est à peu près symétrique. Ce résultat expérimental confirme notre hypothèse de départ, selon laquelle les particules appartaient toute au domaine de RAYLEIGH. La régularité du diagramme permet alors l'extrapolation à angle nul.

Par cette double extrapolation, on obtient les valeurs de :

$$[c/I'\theta \sin \theta]_{c=0, \theta=0}$$

et par l'intermédiaire de la constante d'étalonnage de l'appareil, la valeur du rapport $R_0, v/c$. En utilisant l'équation, mentionnée plus haut, on peut alors calculer la masse des particules ; l'ensemble de ces résultats est représenté dans le tableau ci-dessous :

	$\lambda = 546 \text{ m}\mu$	$\lambda = 436 \text{ m}\mu$
$[c/I\theta \sin \theta] \quad c=0, \quad \theta=0$	$19 \cdot 10^{-4}$	$40 \cdot 10^{-4}$
$[R_0, v/c] \quad c=0$	1,65	3,49
m	$5,3 \cdot 10^{-18} \text{ g}$	$4,41 \cdot 10^{-18} \text{ g}$
$2 r$	145,4 Å	136,8 Å

Interprétation des résultats expérimentaux

Le calcul du diamètre moyen des particules, à partir de ces résultats, conduit aux valeurs, consignées dans le tableau précédent. On constate qu'il y a un bon accord entre les déterminations aux deux longueurs d'onde ; le diamètre moyen serait donc de 140 Å.

Nous avons déjà signalé (2^e partie, chapitre 1) que les clichés, en microscopie électronique étaient difficilement interprétables. Parmi les agglomérats de particules apparaissant sur les clichés, on discerne des particules isolées dont les contours sont flous ; leur taille paraît se situer entre 80 et 100 Å.

Il existe donc un écart assez important entre les valeurs résultant des deux types de détermination. Nous devons rechercher l'origine de ce désaccord dans le type particulier de la structure micellaire. Il est en effet probable que la structure des micelles colloïdales est sensiblement différente de celle de la gelée d'oxyde de thorium hydraté sur laquelle nous avons effectué notre détermination de densité. Cette incertitude sur la valeur de la densité, d'ailleurs impossible à évaluer, se retrouve sur les valeurs des tailles particulières.

On ne connaît évidemment pas la distribution des molécules d'eau autour du métal, mais on peut présumer qu'un certain nombre d'entre elles, sont incluses dans la micelle. Or l'observation en microscopie électronique nécessite une évaporation sous vide, afin d'obtenir la substance colloïdale sèche. Au cours de ce traitement, l'eau incluse dans la substance colloïdale, est alors également éliminée, et l'on peut penser que la micelle subit alors une contraction. Ce phénomène permettrait donc d'expliquer le fait que les tailles particulières, déduites de l'examen microscopique, soient moins élevées que celles obtenues par diffusion de la lumière.

Au cours de cette étude, nous avons mis en évidence, la contribution des molécules d'eau, dans la micelle hémicolloïdale de thorium et le caractère d'indétermination qui en résultait dans ce cas, tant pour l'application des lois de la diffusion lumineuse, que pour l'interprétation de l'examen microscopique. D'une manière générale ce travail constitue un exemple des difficultés que l'on rencontre et des réserves que l'on peut émettre, au cours de l'étude dimensionnelle des particules colloïdales.

3. — COLLOÏDE D'YTTRIUM.

La définition au point de vue chimique du colloïde d'yttrium a pu être déduite de l'étude de son mécanisme de formation. L'étude des phénomènes de diffusion de la lumière des sols à différents stades de peptisation, devait nous permettre de caractériser physiquement le colloïde d'yttrium.

Nous avons sélectionné quatre sols de pH différents : deux d'entre eux (A1 de pH 7,35 et A2 de pH 7,3) présentaient une opalescence plus ou moins marquée ; les deux autres (B1 de pH 7,1 et B2 de pH 7) étaient franchement troubles. L'étude réfractométrique et diffusométrique de ces sols fait l'objet du présent chapitre.

DÉTERMINATION DE L'INDICE DE RÉFRACTION DU COLLOÏDE

Nous avons signalé, au cours de l'exposé des méthodes, que l'indice de réfraction de la substance dispersée obtenu par application de la règle empirique des mélanges était dans le cas général un indice apparent μ'_2 , dont la valeur dépendait de la taille et de l'indice réel des particules.

Grâce à une étude expérimentale sur des systèmes colloïdaux monodispersés de taille particulaire variable, HELLER et PUGH [2] ont pu mettre en évidence ce phénomène, et justifier ainsi leurs considérations théoriques antérieures. Ils ont déterminé l'indice de réfraction de latex de polystyrène et de polyvinyltoluène, en appliquant plusieurs règles des mélanges. Ils ont alors, constaté que l'indice mesuré décroissait nettement à partir d'un certain diamètre de particule, lorsque les phénomènes de diffusion de la lumière prenaient une importance croissante. Au-dessus de ce diamètre de particule (400 m μ pour un latex d'indice relatif $m=1,20$), l'indice mesuré μ'_2 était donc différent de l'indice μ_2 de la substance dispersée, obtenu par extrapolation à diamètre de particule nul.

Afin d'éviter dans notre cas, que les phénomènes de diffusion perturbent la mesure d'indice de réfraction, nous avons choisi pour cette détermination des sols de type A, de granulométrie suffisamment fine. Plusieurs déterminations ont conduit aux résultats présentés dans ce chapitre.

Incrément d'indice de réfraction

Nous avons mesuré, au préalable, l'incrément d'indice des solutions de nitrate de sodium, ce sel se trouvant à une concentration non négligeable dans le liquide intermicellaire.

On a obtenu les résultats suivants :

$$\begin{array}{ll} \lambda = 546 \text{ m}\mu & \Delta \mu/c = 0,124 \pm 0,002 \\ \lambda = 436 \text{ m}\mu & \Delta \mu/c = 0,127 \pm 0,002 \end{array}$$

La mesure différentielle d'indice de réfraction du colloïde d'yttrium était effectuée par rapport à l'eau distillée ; on opérait dans les mêmes conditions (filtration, température, longueur d'onde) que pour l'hémicolloïde de thorium.

Les valeurs de l'incrément d'indice mesurées, corrigées de l'incrément d'indice du nitrate de sodium sont représentées graphiquement sur la figure 14. On constate que les variations de $\Delta\mu$ avec la concentration ne sont linéaires qu'en dessous de $c = 2,5 \cdot 10^{-3}$ g/ml ; au delà les phénomènes d'interaction perturbent la mesure. C'est donc de la pente de la partie linéaire de la courbe, que seront déduites les valeurs de l'incrément d'indice de réfraction.

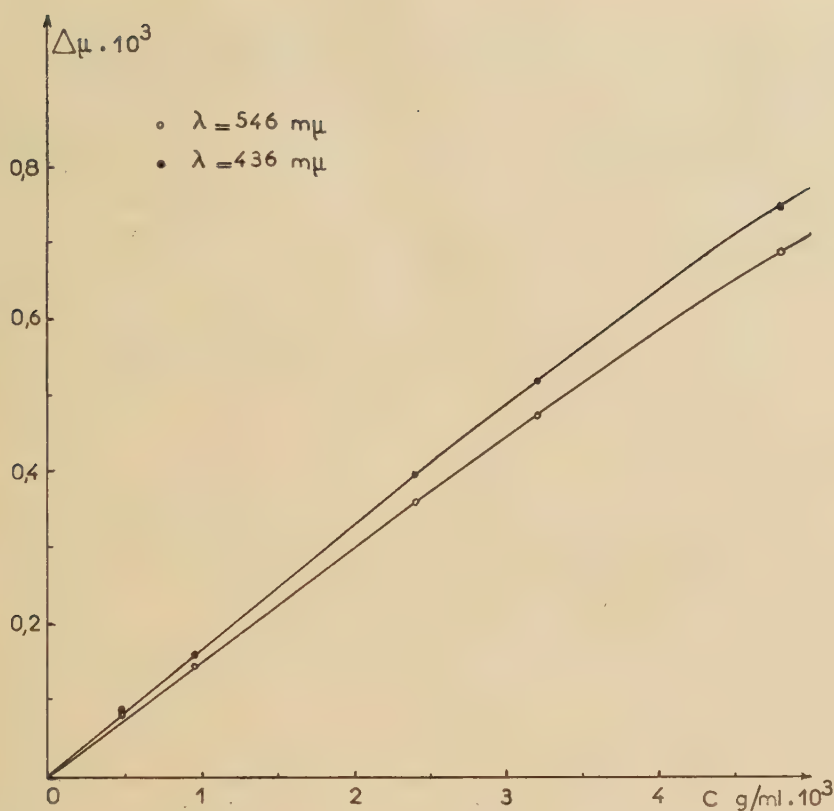


FIG. 14

Densité des particules

La détermination de la densité des colloïdes minéraux a toujours constitué un problème délicat. Lorsque la micelle possède une composition chimique simple et bien définie, cette quantité peut être valablement représentée par la densité de l'échantillon macroscopique ; ainsi, en prenant pour son étude dimensionnelle des sols de bromure d'argent la densité de ce corps sous forme macroscopique, BEATTIE [18] a obtenu des résultats cohérents. On peut également dans certains cas, séparer par évaporation ou par centrifugation, les particules du liquide intermicellaire et effectuer une détermination de densité sur la substance ainsi isolée ; ce procédé a permis à CHOU et à KERKER [19] de mesurer conjointement la densité et la concentration des sols sulfureux.

Ce procédé de séparation, qu'on aurait souhaité appliquer à notre colloïde, s'est avéré inutilisable, du fait de l'instabilité du sol aux variations de pH du liquide intermicellaire. Cependant, l'étude du mécanisme de formation du sol nous avait appris que les particules colloïdales résultent de la dispersion du précipité, formé pendant l'hydrolyse. C'est donc, sur ce précipité, séparé du liquide intermicellaire par filtration, lavé et séché à l'infrarouge que nous avons fait plusieurs déterminations de densité. Nous avons obtenu la valeur moyenne $D=2,53 \pm 0,01$.

Lors du passage du précipité à la micelle, il peut se produire un changement dans la composition chimique de la substance dispersée ; la valeur ainsi mesurée ne constitue sans doute qu'une approximation de la densité de la particule.

Calcul des indices de réfraction

La règle des mélanges (20a) nous permet alors de calculer l'indice de réfraction relatif du colloïde d'yttrium pour les deux longueurs d'onde :

$$m = 1 + \Delta\mu D/\mu_1 c$$

les valeurs obtenues sont consignées dans le tableau ci-dessous :

	$\lambda = 546 \text{ m}\mu$	$\lambda = 436 \text{ m}\mu$
$\Delta\mu \cdot 10^3$	0,731	0,791
μ_1	1,3350	1,3401
m	1,288	1,311

Etant donné la précision avec laquelle on connaît les valeurs de la densité et de la concentration, nous avons pris $m=1,29$ et $m=1,31$ pour les calculs ultérieurs.

FONCTIONS DE DIFFUSION

Les valeurs numériques des fonctions de diffusion sont données par des tables. Il n'existe pas de tables générales, fournissant les valeurs des fonctions pour toutes les valeurs possibles de l'indice de réfraction et de la taille des particules. Les tables de fonctions de HELLER et PANGONIS [20] qui couvrent le domaine $m=1-1,30$ et

$x=0,2-7$, pouvaient être utilisées, pour le colloïde d'yttrium, étant donné les valeurs de l'indice de réfraction déterminé précédemment.

Nous avons tracé $(i_1(\theta)/x^3)$ en fonction de x , pour $m=1,29$, $m=1,31$ et pour $\theta=30^\circ, 45^\circ, 90^\circ, 135^\circ$. Les courbes pour $\theta=30^\circ$ sont représentées sur la figure 15.

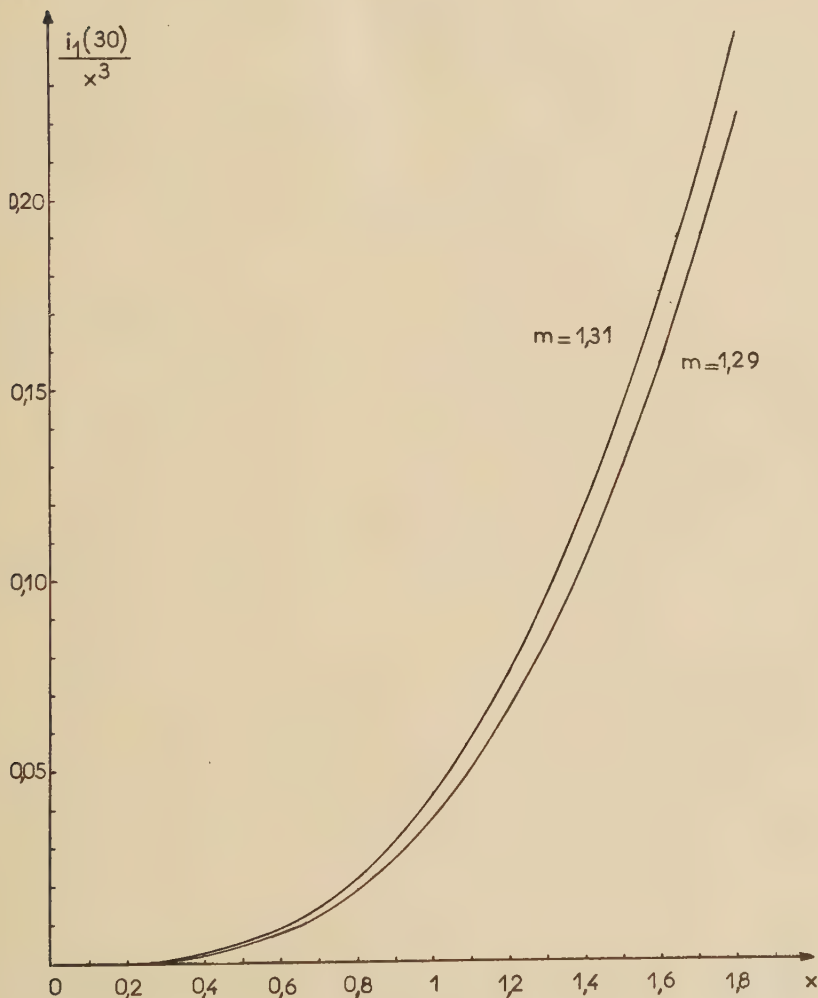


FIG. 15

Le rapport de ces valeurs à $\theta=45^\circ$ et $\theta=135^\circ$, nous fournit les valeurs théoriques de la dissymétrie, en lumière incidente polarisée verticalement, pour $m=1,29$ et $m=1,31$. La valeur du rapport de dissymétrie étant peu sensible aux variations d'indice de réfraction, les deux courbes pour $m=1,29$ et $m=1,31$ sont pratiquement confondues avec la courbe pour $m=1,30$ (figure 16).

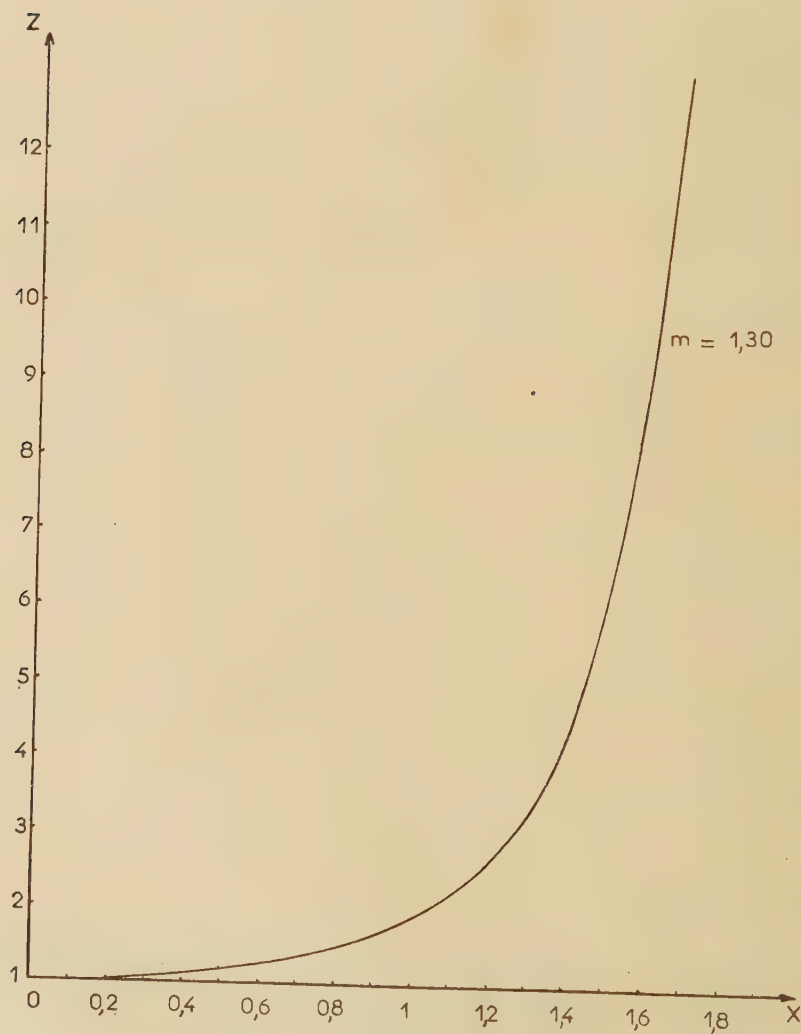


FIG. 16

DIFFUSION LUMINEUSE DU COLLOÏDE D'YTTRIUM

Les conditions d'application des méthodes d'étude de la lumière diffusée par des particules sphériques sont assez restrictives. Les méthodes de l'angle de phase et de dépolarisation sont limitées vers les petites dimensions par leur insensibilité aux variations de taille et vers les grandes dimensions par la variation complexe des fonctions de diffusion. L'obtention de bons résultats à partir de la dissymétrie nécessite une bonne définition du monochromatisme de la lumière incidente ainsi que de la monodispersité du système. En fait, pour l'étude de notre système de petites particules, seules la méthode de l'intensité diffusée spécifique pour les mesures absolues et la méthode de dissymétrie pour les mesures relatives, présentaient une sensibilité suffisante aux variations de taille. La validité des résultats fournis par la dissymétrie allait, évidemment, dépendre de l'état de polydispersité de notre système.

Méthode de l'intensité diffusée spécifique

La diffusion des solutions en lumière incidente polarisée verticalement a été mesurée à divers angles compris entre 30° et 150° .

On a ensuite calculé à partir des valeurs expérimentales l'intensité diffusée spécifique $(R_\theta, v/c)$ $c=0$ à $\theta=30^\circ$, aux deux longueurs d'onde pour les sols A_1, A_2, B_1, B_2 .

La détermination du diamètre moyen des particules a alors été effectuée par l'intermédiaire des relations (29a) pour les sols B, et (29b) pour les sols A (particules de RAYLEIGH).

1^o Sols B.

Le procédé général de détermination est basé sur la relation (29a), que l'on peut écrire :

$$i_1(30)/x^3 = (2 D \lambda/3) (R_{30}, v/c)$$

Les valeurs de $(i_1(30)/x^3)$, calculées par l'intermédiaire de cette relation, ont été comparées aux valeurs théoriques représentées sur la figure 15.

2^o Sols A.

La relation (29b), valable pour de petites particules, nous permet de calculer directement, à partir des résultats expérimentaux le diamètre particulaire :

$$x^3 = (2 D \lambda/3) [(m^2 + 2)/(m^2 - 1)]^2 (R_{30}, v/c) c=0$$

Les étapes successives du calcul, pour les sols A₁, A₂, B₁, B₂ sont données dans le tableau suivant :

Sol	λ m μ	I'_{30}	$[R_{30}, v/c]$ $c=0$	$i_{1,30}/x^3$	x^3	x	2 r m μ
A ₁ ...	546	912	5,22	—	0,01095	0,222	28,9
	436	442	11,30	—	0,01060	0,252	26,1
A ₂ ...	546	2014	11,53	—	0,0242	0,289	37,6
	436	970	24,75	—	0,0350	0,327	33,8
B ₁ ...	546	$163 \cdot 10^3$	935	0,0645	—	1,19	155
	436	$50 \cdot 10^3$	1225	0,0700	—	1,17	121
B ₂ ...	546	$214 \cdot 10^3$	1225	0,0845	—	1,30	169
	436	$80 \cdot 10^3$	2040	0,112	—	1,37	142

Il est intéressant de comparer les résultats, obtenus pour les deux longueurs d'onde, pour un même sol. On constate que l'accord entre les diamètres est meilleur pour les sols de type A que pour les sols de type B. Ces résultats s'expliquent si l'on admet que notre colloïde est polydispersé. En effet la théorie nous apprend que l'intensité de lumière diffusée par des particules sphériques est inversement proportionnelle à λ^4 pour le domaine de RAYLEIGH, à λ^n pour le domaine de MIE, n variant entre 2 et 4 avec la taille particulière. Pour un sol polydispersé dont la totalité ou une partie des particules appartient au domaine de MIE, n prendra une valeur moyenne en relation avec la longueur d'onde de la lumière incidente. Et la valeur de la différence entre les diamètres obtenus pour deux longueurs d'onde dépendra du pourcentage de particules appartenant au domaine de MIE. Ceci explique donc le fait que les diamètres aient des valeurs différentes pour les deux longueurs d'onde, et que l'écart soit plus important pour les sols de type B, dont un pourcentage important de particules appartient au domaine de MIE.

La méthode de dissymétrie devait alors nous permettre d'évaluer la polydispersité de notre colloïde.

Méthode de dissymétrie

La dissymétrie de diffusion d'un système de particules est très sensible aux interactions entre les particules. L'influence de ces interactions sur la dissymétrie mesurée, a été mise, expérimentalement, en évidence par de nombreux auteurs : OSTER [21] a constaté que la dissymétrie d'échantillons de virus d'influenza croissait lorsque la concentration diminuait ; la valeur extrapolée à concentration nulle correspondait à un diamètre particulaire de $128 \text{ m}\mu$; NAIK et SOHONI [22] ont fait des observations analogues au cours de leurs mesures de dissymétrie de sols d'oxyde de ferrique et de sulfure d'arsenic (respectivement $96 \text{ m}\mu$ et $104 \text{ m}\mu$ de diamètre particulaire). Dans ces conditions, il est tout à fait impératif, pour appliquer la méthode de dissymétrie, d'extrapoler les valeurs mesurées pour plusieurs dilutions, à concentration nulle. Cette opération a été réalisée pour les sols d'yttrium étudiés ; nous donnons ici un exemple des courbes tracées pour chaque type de sol (fig. 17 et 18).

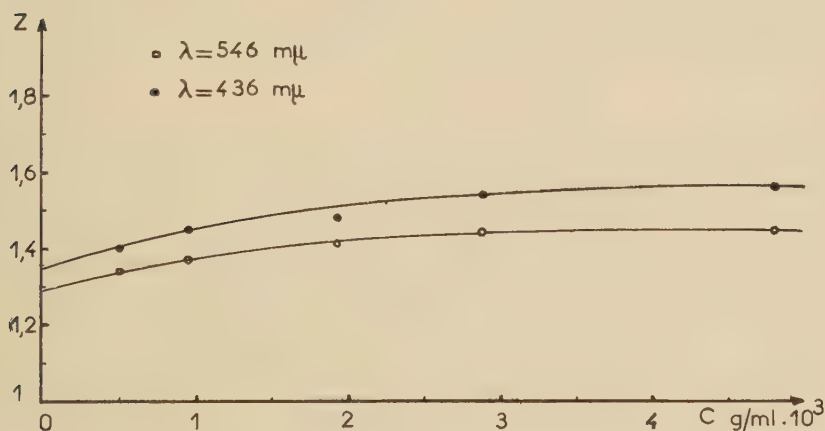


FIG. 17

Les courbes ont une allure différente, selon que le sol est constitué essentiellement de particules de RAYLEIGH (fig. 17) ou de particules de taille non négligeable par rapport à la longueur d'onde (figure 18) ; pour une même concentration en sol les interactions sont d'autant plus importantes que les particules sont plus grosses.

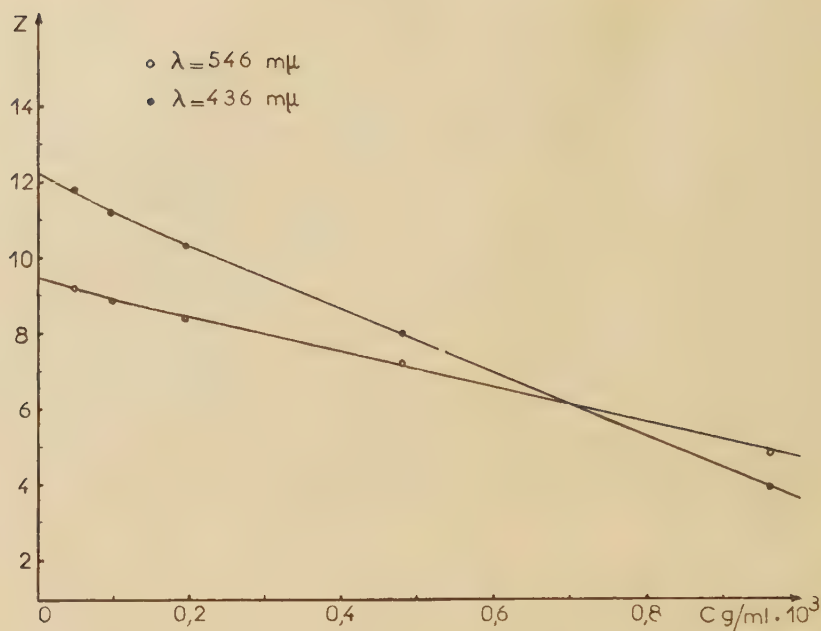


FIG. 18

Les valeurs, extrapolées à concentration nulle, de la dissymétrie, reportées sur le graphe théorique (figure 16), donnent les résultats, consignés dans le tableau suivant :

Sol	$\lambda \text{ m}\mu$	$Z_c = 0$	$(2 r) \text{ m}\mu$	$\overline{(2 r)} \text{ m}\mu$
A1	546	1,25	78	74,7
	436	1,34	71,4	
A2	546	1,29	84	78,3
	436	1,35	72,5	
B1	546	9,4	210	192
	436	12,2	174	
B2	546	17,7	222	201
	436	20,4	180	

Les diamètres moyens, déterminés par la méthode de dissymétrie, comparés à ceux déduits de l'intensité diffusée spécifique, mettent en évidence la polydispersité de notre colloïde.

1^o Sols de type A.

Le diagramme de diffusion d'un système de particules de RAYLEIGH est symétrique. La dissymétrie d'un sol polydispersé, dont la taille modale se situe dans le domaine de RAYLEIGH, sera due aux particules qui n'appartiennent pas à ce domaine. Ceci explique que les dimensions des particules des sols de type A, obtenues par des mesures de dissymétrie, soient nettement plus élevées que celles obtenues par des mesures d'intensité diffusée spécifique : la valeur, déduite de la mesure de dissymétrie représente la dimension moyenne des plus grosses particules de la distribution.

2^o Sols de type B.

Etant donné le domaine de dimension auquel appartiennent les sols de type B, on peut présumer que presque toutes les particules de la distribution, contribuent à la dissymétrie du diagramme de diffusion. Et la dissymétrie moyenne qui en résulte, bien que correspondant au diamètre moyen des grosses particules de la distribution, conduit à un meilleur accord entre les valeurs fournies par les deux méthodes.

Cette analyse des résultats, fournis par les deux méthodes nous permet d'évaluer l'étendue de la distribution de particules, autour d'un diamètre modal dont la valeur est certainement comparable au diamètre moyen déduit de la mesure d'intensité diffusée spécifique : en effet la taille des plus grosses particules, se trouvant en quantité non négligeable dans les sols de type A, nous est donnée par la mesure de dissymétrie. Ceci ne nous fournit, évidemment qu'une estimation de la dispersion des particules ; une évaluation plus précise nécessitait l'étude de polydispersité, que nous présentons dans les pages qui suivent.

POLYDISPERSITÉ DU COLLOÏDE D'YTTRIUM

Pour une méthode déterminée, chaque mesure de lumière diffusée par un système polydispersé représente l'intégrale du produit de la fonction de distribution en taille par la fonction de diffusion correspondante. L'expression mathématique de la dispersion des particules étant alors fixée, la détermination des paramètres qui caractérisent la distribution sera basée sur les variations de la contribution de la fonction de diffusion avec la longueur d'onde de la lumière incidente.

Choix d'une fonction de distribution

Le choix de la fonction de distribution pourra reposer sur l'existence de caractères particuliers du système diffusant déterminés généralement par le processus de formation du sol, ou révélés par l'observation microscopique.

Ainsi, des systèmes dispersés préparés par précipitation, mouture ou broyage sont caractérisés par une distribution de particules, étalée vers les grandes dimensions, par rapport à la taille modale. Dans le cas des émulsions, étudiées par HELLER et ses collaborateurs [23] l'examen microscopique a montré qu'il existait une taille minimum d_0 , en-dessous de laquelle on ne rencontrait pratiquement plus de particules ; ils ont alors introduit un type nouveau de fonction de distribution, s'annulant pour des tailles inférieures à d_0 . L'étude, en microscopie électronique des suspensions d'halogénure d'argent, réalisée par LOVELAND et TRIVELLI [24] a révélé, que la répartition des dimensions suit la loi communément appelée Log-normale.

Lorsqu'on ne connaît aucune caractéristique de la distribution de particules, il est nécessaire d'introduire pour la représenter une expression mathématique plus générale. Ainsi la fonction de MAXWELL :

$$f(x) = B(x/x_0)^n e^{-(x/x_0)^2}$$

$$\text{où } B = \frac{2}{x_0 \Gamma(\frac{n+1}{2})} \quad \text{et } x_M = \left(\frac{n}{2}\right)^{\frac{1}{2}} x_0$$

présente à ce point de vue, un intérêt particulier. En effet, la forme de la courbe représentative dépend de la valeur du paramètre n ; le paramètre x_0 définit pour une valeur de n donnée, la valeur modale x_M .

Nous avons représenté sur la figure 19, les courbes correspondant à trois valeurs différentes de n . Les ordonnées ont été normalisées, de manière à faciliter la comparaison. On constate, que pour une même valeur de $f(x)$, la dissymétrie autour de la valeur modale x_M , décroît lorsque n augmente de 1 à 8. Les courbes de la figure 19 peuvent donc représenter trois types différents de distribution.

En donnant à n une valeur convenable, on peut donc adapter la fonction de MAXWELL, à un grand nombre de distributions de particules, dans la mesure où l'on considère la représentation, déduite de l'expression mathématique comme une approximation de l'état du système. En effet comme le notent SMITH et JORDAN [25] on doit se souvenir constamment que le modèle, donné par la fonction, n'est pas le système dispersé lui-même : les fonctions mathématiques se rapportent à des éléments dynamiques de probabilités, de telle

manière, qu'elles peuvent au mieux, approximer la description d'un système dispersé donné, jamais le définir entièrement d'une manière rigoureuse.

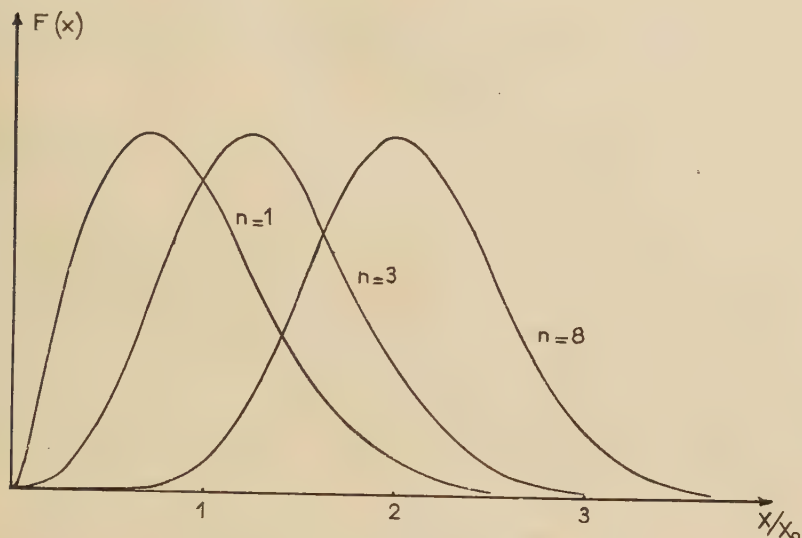


FIG. 19

Il était donc possible, dans ces conditions, d'utiliser, pour l'étude de notre système, la fonction de MAXWELL sous sa forme générale : la détermination de n et de x_0 devait nous permettre, à priori, d'établir respectivement, l'allure de la dispersion du colloïde d'yttrium et le domaine de tailles sur lequel elle s'étend.

Cas du colloïde d'yttrium

La description d'une dispersion de particules nécessite une analyse précise des phénomènes de diffusion. Il s'agit en effet de définir la fonction de distribution dont la valeur déterminera le nombre de particules d'une taille donnée. Il faut donc, que le diagramme de diffusion du colloïde d'yttrium puisse être établi, expérimentalement, avec une précision suffisante. Cela était difficilement réalisable dans le cas des sols de type B : la détermination de l'intensité diffusée spécifique, à concentration nulle, nécessite des dilutions trop importantes de la solution colloïdale de départ, pour que, étant donné la sensibilité du colloïde aux variations de pH, on puisse espérer obtenir cette quantité avec une précision suffisante. Les sols de type A, étant donné le domaine de dimensions auquel ils appartiennent,

donnent lieu à des phénomènes de diffusion beaucoup moins perturbées par les interactions particulières, et leur étude peut être réalisée à des concentrations intermédiaires.

Les particules des sols de type A ont des dimensions telles qu'elles appartiennent au domaine de RAYLEIGH-GANS, dont la limite supérieure est définie par la relation :

$$2 x (m - 1) < 1$$

que l'on traduit habituellement [41] par :

$$2 x (m - 1) \leq 0,5.$$

Ce qui donne pour le colloïde d'yttrium $x=0,8$ comme limite supérieure ; cette valeur correspond à un diamètre particulaire de 80 m μ environ en lumière indigo, et de 100 m μ environ en lumière verte. La dimension des grosses particules de la distribution, fournie par la méthode de dissymétrie reste inférieure à cette valeur.

La relation (35) nous donne alors la valeur de l'intensité diffusée spécifique :

$$\frac{R_{\theta, \nu}}{c} = \frac{3}{2D\lambda} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 \cdot \frac{\int_0^\infty x^6 f(x) P(\theta) dx}{\int_0^\infty x^3 f(x) dx}$$

D'une manière générale, la résolution de ces intégrales, en fonction des paramètres de la distribution, ne peut être effectuée qu'avec l'aide des calculatrices électroniques. Cependant, dans notre cas, le problème se simplifie, si on considère la diffusion à $\theta=0$. On a alors $P(\theta=0)=1$; et, en introduisant la fonction de MAXWELL, la relation (35) prend la forme :

$$\frac{R_{0, \nu}}{c} = \frac{3}{2D\lambda} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 \cdot x_0^3 \frac{\int_0^\infty (x/x_0)^{n+6} e^{-(x/x_0)^2} dx}{\int_0^\infty (x/x_0)^{n+3} e^{-(x/x_0)^2} dx}$$

Les deux intégrales, figurant dans la relation précédente, sont de même type ; on les calcule, directement, par récurrence, pour les valeurs entières de n . On obtient :

$$n \text{ pair} \quad I_n = \int_0^\infty x^n e^{-x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{(n-p)!}{2^{\frac{n}{2}}} \quad \text{avec } p = 1, 3, 5, \dots, n-1$$

$$n \text{ impair} \quad I_n = \int_0^\infty x^n e^{-x^2} dx = \frac{(n-p)!}{2^{\frac{n+1}{2}}} \quad \text{avec } p = 1, 3, 5, \dots, n-2.$$

p étant impair et inférieur à n .

La relation (35) s'écrit alors :

$$\text{pour } n \text{ pair} \quad \frac{R_{0,v}}{c} = \frac{3\sqrt{\pi}}{8D\lambda} \left(\frac{m^2-1}{m^2+2} \right)^2 x_0^3 \frac{(n+6-p)!}{(n+3-p)!}$$

$$\text{pour } n \text{ impair} \quad \frac{R_{0,v}}{c} = \frac{3}{4\sqrt{\pi} D\lambda} \left(\frac{m^2-1}{m^2+2} \right)^2 x_0^3 \frac{(n+6-p)!}{(n+3-p)!}$$

Les inconnues de l'équation sont x_0 et n . L'application de la méthode générale de détermination de ces deux paramètres que nous avons évoquée dans la première partie, ne pouvait être envisagée, dans le cas de sols du type A ; la variation spectrale des fonctions de diffusion, dans le domaine de RAYLEIGH, ne traduit pas les particularités de la distribution de particules. Considérant alors les résultats de notre étude par la méthode de l'intensité diffusée spécifique, nous en avons déduit que la valeur la plus probable du paramètre n , serait celle qui conduirait au meilleur accord entre les dimensions modales pour les deux longueurs d'onde.

Application à l'étude du sol A1

La mesure d'intensité diffusée a été effectuée pour des valeurs de θ de 5° en 5° jusqu'à $\theta = 30^\circ$, sur des solutions colloïdales de concentrations décroissantes. Une double extrapolation à concentration et à angle nuls, nous a fourni les valeurs de :

$$[I \sin \theta / c]_{c=0, \theta=0}$$

On a alors calculé $R_0, v/c$ à $\lambda = 546 \text{ m}\mu$ et $\lambda = 436 \text{ m}\mu$.

Cette valeur étant introduite dans l'équation de l'intensité diffusée spécifique pour un système polydispersé, on a calculé x_0 pour plusieurs valeurs de n . On a obtenu le meilleur accord, pour les deux longueurs d'onde avec $n=3$. Nous donnons dans le tableau ci-dessous les résultats de ce calcul, et nous rappelons les valeurs obtenues, en supposant le système monodispersé :

	$\lambda = 546 \text{ m}\mu$	$\lambda = 436 \text{ m}\mu$
2 r (monodispersé)	28,9 mμ	26,1 mμ
(2 r) _M (polydispersé $n = 3$)	30,0 mμ	29,4 mμ

On constate que la représentation de la dispersion de notre système par une fonction de Maxwell avec $n=3$, conduit à un meilleur accord entre les déterminations aux deux longueurs d'onde. Par ailleurs, l'étalement de la courbe représentative, à partir du maximum, vers les grandes dimensions (fig. 19) correspond effectivement à une étendue de la distribution, que laissaient prévoir les valeurs de la dissymétrie. Il serait cependant hasardeux de conclure que cette fonction de distribution décrit d'une manière rigoureuse, la dispersion en tailles des micelles colloïdales. En effet la valeur de cette détermination dépend, comme toute étude de polydispersité par diffusion de la lumière, de la précision avec laquelle on connaît certaines quantités (concentration, densité, indice de réfraction) intervenant dans les calculs et de la validité des hypothèses de départ. Ces dernières concernent essentiellement la configuration des particules ; les relations théoriques utilisées se rapportent à la diffusion de la lumière par un système de particules sphériques et homogènes. Dans le cas du colloïde d'yttrium, de composition chimique complexe, il est probable que les micelles ne constituent qu'une approximation du modèle théorique. Du point de vue de la polydispersité, on doit d'ailleurs remarquer, que même si les particules ont une forme rigoureusement sphérique, il n'est pas exclu qu'un certain nombre d'entre elles s'agglomèrent, donnant ainsi naissance à des aggrégats de forme variable. La taille de tels aggrégats étant alors comparable à celle des plus grosses particules élémentaires de la dispersion, leur contribution, à la diffusion de l'ensemble ne serait à priori, pas négligeable ; et la détermination effectuée en attribuant aux éléments diffusants une forme sphérique, serait dans ces conditions, sujette à caution.

Ces diverses considérations concernent, d'une manière générale l'étude des systèmes colloïdaux par diffusion de la lumière. Pour vérifier les résultats obtenus, on a recours habituellement, à l'examen du système en microscopie électronique : la courbe de distribution, déduite de la classification en tailles des particules sur les clichés, est comparée à la courbe de distribution résultant de l'étude de diffusion lumineuse.

Examen au microscope électronique

La réalisation (*) des clichés des sols de type A s'est avérée difficile par suite de l'état d'hydratation de la micelle colloïdale et de la tendance à l'agglomération des particules par effet de charges pendant la préparation de l'échantillon. Malgré les nombreux essais

(*) L'étude microscopique du colloïde d'yttrium a été confiée au Service de microscopie électronique de Monsieur le Professeur TRILLAT.

effectués, il n'a pas été possible d'éviter la formation d'aggrégats de particules sur la membrane de collodion. Les clichés obtenus sont difficilement interprétables : parmi les aggrégats de particules, on peut distinguer un certain nombre de particules isolées, de forme sphérique et dont la taille moyenne se situe, pour le sol A1 entre 200 et 300 Å. On ne peut déduire de cet examen, la mesure précise de la taille des particules étant impossible à réaliser, la forme de la courbe de distribution.

Les résultats de l'étude dimensionnelle du colloïde d'yttrium par diffusion de la lumière n'ont pu être que partiellement confirmés par l'examen microscopique. On peut conclure à la suite de ce travail, que nos hypothèses sur le nombre, la densité et la forme des particules correspondent à une approximation valable de l'état des systèmes, que la dimension moyenne des micelles varie avec le pH de la solution colloïdale, que la polydispersité des sols d'yttrium est comparable à celle des types classiques de colloïdes minéraux.

4. — ÉTUDE DU COLLOÏDE D'OR.

L'étude dimensionnelle du colloïde d'or préparé par le C.E.A. a été réalisée, jusqu'ici, par microscopie électronique. L'examen microscopique du colloïde, en présence de son agent protecteur, s'est avérée difficile : la gélatine, qui se trouve à une concentration relativement importante, dans la solution, rend peu nette sur les clichés, l'image des micelles ; les contours des particules d'or apparaissent flous, et on ne peut pas mesurer leur taille. Afin d'éviter cet inconvénient, les observations ultérieures ont porté sur des échantillons de colloïde, débarrassés de la gélatine, par entraînement sur la vapeur d'eau. Les clichés, réalisés dans ces conditions, représentent des images nettes des micelles ; elles sont sphériques et sensiblement de la même taille.

Cette technique d'observation appelle des réserves quant aux conclusions que l'on peut en tirer sur la taille des particules. En effet l'élimination de la gélatine, dont la liaison avec la partie chimiquement active de la micelle a été établie, par BONToux [9], peut entraîner une modification de l'état du sol ; et on peut se demander si les images obtenues représentent l'état des micelles en solution. C'est dans le but d'apporter des renseignements complémentaires, sur ce problème, qu'a été entreprise une étude par diffusion lumineuse du colloïde d'or en présence de gélatine.

Propriétés optiques des sols d'or

Depuis les travaux de MIE, certaines propriétés optiques des sols d'or ont fait l'objet d'études diverses. Parmi les travaux les plus marquants, on peut noter, avec ceux de MIE que nous évoquerons plus loin, ceux de KRISHNAN [26] en 1937 sur l'état de polarisation de la lumière diffusée, ceux de TURKEVITCH, GARTON et STEVENSON [27] en 1953 sur le spectre d'absorption de sols de taille variable, et ceux plus récents (1964) de MILLIGAN et MORRIS [28] sur la morphologie de l'or colloïdal. Les résultats quantitatifs présentés par

ces auteurs, résultaient d'une étude comparative des variations spectrales mesurées du coefficient d'absorption ou du rapport de dépolarisation des sols et des variations spectrales, dérivées de la théorie de MIE. Il s'agit là de mesures relatives ; l'étude de la diffusion absolue des sols d'or, susceptible de conduire à de meilleures déterminations, n'a pas été abordée par ces auteurs. Notre objectif étant, dans le cas du colloïde d'or, une détermination aussi précise que possible, de la taille des particules, nous avons préféré utiliser dans ce but, la méthode de l'intensité diffusée spécifique.

Absorption du colloïde d'or

La mesure au spectrophotomètre SAFAS, de l'intensité de lumière transmise par notre colloïde ($c=3,5 \cdot 10^{-5}$ g/ml) en fonction de la longueur d'onde, nous permet d'établir le spectre d'absorption du colloïde d'or (figure 20). En fait dans le cas d'une suspension de par-

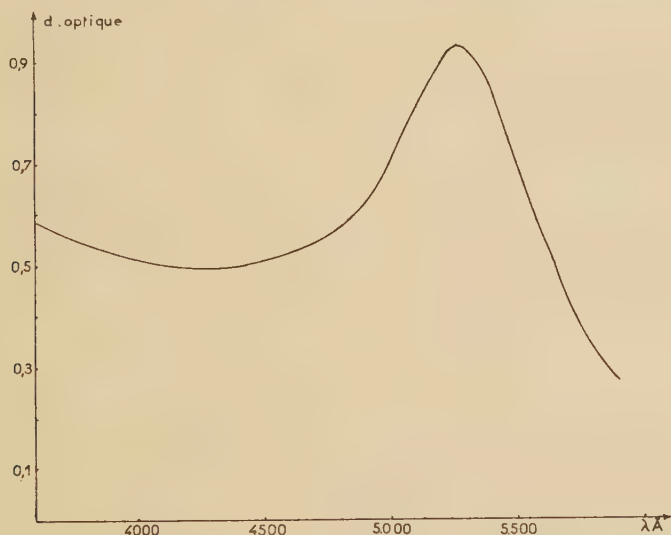


FIG. 20

ticules, cette désignation est incorrecte, la quantité de lumière transmise étant reliée par la notation (29) au coefficient d'extinction et non d'absorption des particules. Il s'agit donc du spectre d'extinction du colloïde d'or : il est déterminé par la qualité de lumière absorbée et diffusée par les particules ; en effet :

$$Q_e = Q_a + Q_d$$

Afin d'expliquer les colorations diverses présentées par les sols d'or, MIE a calculé les valeurs du coefficient d'extinction pour des particules d'or de tailles différentes ; il a montré que le maximum d'extinction se déplaçait vers les grandes longueurs d'onde lorsque la taille des particules augmentait. La position spectrale de ces maximums, déterminée par MIE figure dans le tableau ci-dessous :

Diamètre des particules (m μ)	20	40	60	100	140
Maximum d'extinction	522	530	544	580	610

Le maximum d'extinction de notre colloïde se situe à 526 ± 1 m μ . D'après les valeurs ci-dessus, ceci correspond à un sol dont la taille particulaire serait de 30 à 34 m μ . Étant donné la faible variation de la position spectrale de ce maximum pour les petites dimensions (200 à 400 Å) et le degré d'incertitude de notre détermination expérimentale, cette étude comparative nous permet seulement de définir le domaine de tailles auquel appartient notre système.

Au cours de cette brève étude du spectre d'extinction, nous n'avons pas tenu compte de l'absorption de la gélatine (négligeable par rapport à celle de l'or) et de sa diffusion : en effet on peut montrer théoriquement, que dans ce domaine de dimensions, les phénomènes d'absorption prennent le pas sur les phénomènes de diffusion ; la position spectrale du maximum d'extinction dépend, essentiellement, de la taille des micelles d'or.

Nous allons voir, maintenant que la gélatine joue un rôle important dans les phénomènes de diffusion, présentés par le colloïde d'or.

DIFFUSION LUMINEUSE DU COLLOÏDE D'OR

L'interprétation des phénomènes de diffusion lumineuse présentés par le colloïde d'or paraît, à priori, difficile : la quantité de lumière diffusée est déterminée par les propriétés d'absorption et de diffusion des micelles auriques et par la contribution de la gélatine au système dispersé. Or, on ne connaît pas la distribution des macromolécules organiques par rapport aux éléments métalliques diffusants.

L'étude d'un tel système peut néanmoins être abordée, en considérant, tout d'abord, le cas le plus simple, où les macromolécules sont dispersées dans le liquide intermicellaire. La quantité de lumière diffusée, dans ces conditions, par le liquide intermicellaire

contenant la gélatine, est faible par rapport à la quantité de lumière diffusée par les micelles auriques. En corrigeant, la valeur mesurée, de la diffusion du solvant contenant la gélatine à la même concentration, on obtiendra la diffusion propre des particules d'or.

Indice de réfraction du colloïde d'or

L'analyse des phénomènes de diffusion présentés par un système de particules colorées nécessite l'emploi d'un indice de réfraction complexe, dont la partie imaginaire correspond aux propriétés d'absorption du système.

La méthode générale de détermination de l'indice de réfraction des systèmes colorés ne s'applique pas au cas du colloïde d'or : la composition du liquide intermicellaire étant mal définie, on ne peut pas déterminer l'incrément d'indice des particules, au moyen d'une mesure différentielle, rendue difficile, d'ailleurs, par l'absorption importante de l'or.

Cependant, la nature métallique des micelles étant bien établie la détermination de l'indice, à partir des constantes optiques du métal, se trouve ici, justifiée.

De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude des propriétés optiques de l'or massif. Les valeurs des constantes optiques résultant de ces travaux [30, 34, 35, 36, 37], présentent dans certains domaines du spectre une dispersion sensible. D'après DOREMUS [38], ces écarts seraient dus à l'existence d'irrégularités de surface, de dépôts d'oxydes, qui perturberaient les mesures réalisées sur les couches métalliques. Parmi les différents groupes de valeurs proposées pour les constantes optiques de l'or, celles d'HAGEN et RUBENS [34] ont été utilisées par MIE, pour ses calculs des spectres d'extinction de sols de taille variable ; TURKEVITCH [27] a montré par la suite, qu'il existait un bon accord entre les spectres d'extinction théoriques établis par MIE, et les spectres expérimentaux de sols d'or de granulométrie déterminée. Ce résultat nous a paru assez significatif pour que, dans l'état actuel des recherches sur les propriétés optiques de l'or, nous basions nos déterminations sur les valeurs des indices de réfraction et d'absorption utilisées par MIE.

De la variation spectrale des indices m_0 et k_0 nous avons déduit la valeur de l'indice de réfraction relatif complexe pour les deux longueurs d'onde :

$$\begin{array}{ll} \lambda = 546 \text{ m}\mu & m = 0,46 - 1,81 i \\ \lambda = 436 \text{ m}\mu & m = 1,33 - 1,26 i \end{array}$$

Etude de l'intensité de lumière diffusée par le colloïde d'or

La variation angulaire de l'intensité de lumière diffusée par le colloïde d'or, aux deux longueurs d'onde est représentée sur la fig. 21. Elle correspond effectivement à la diffusion d'un système de particules de RAYLEIGH.

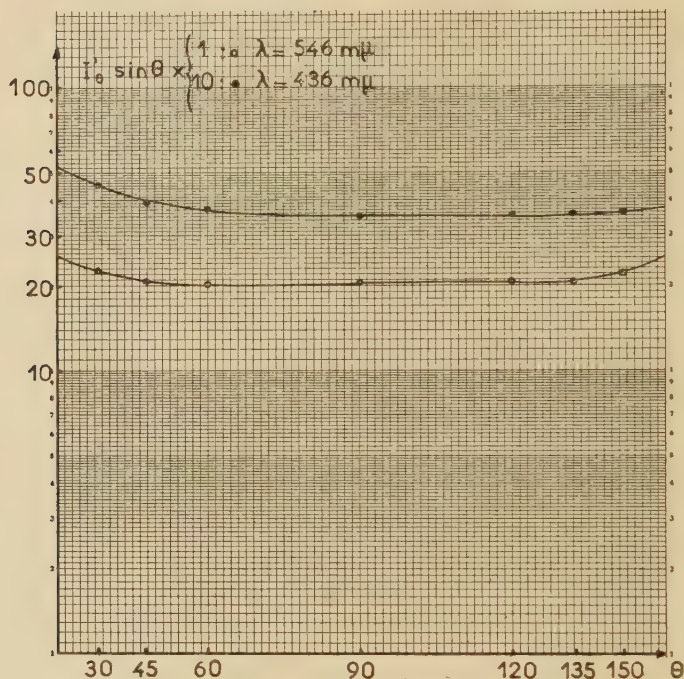


FIG. 21

L'absorption de la lumière diffusée elle-même, dépendant de la concentration en particules, on a fait une série de mesures sur des solutions de concentrations décroissantes ; l'intensité diffusée spécifique à concentration nulle a été déterminée par extrapolation des valeurs mesurées, corrigées de la diffusion de la gélatine.

De l'équation de l'intensité diffusée spécifique, pour des particules de RAYLEIGH (29 b), on peut déduire la valeur du diamètre des

particules, à condition de faire intervenir dans le calcul, le module de l'expression où figure l'indice de réfraction complexe :

$$\frac{R_{\theta, \nu}}{c} = \frac{3}{2D\lambda} \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 \cdot x^3$$

La densité de l'or étant de 19,3 nous avons calculé la taille des micelles, à partir des valeurs mesurées aux deux longueurs d'onde : les étapes successives du calcul figurent dans le tableau ci-dessous :

$\lambda \text{ m}\mu$	$[R_{30, \nu}/c]_{c=0}$	$\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2}$	$\left \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right ^2$	$\frac{2D\lambda}{3} 10^5$	x	2r m μ
546	259	1,822-1,276i	4,94	52,6	0,302	39,2
436	143	0,590-0,631i	0,745	41,8	0,431	44,6

La valeur moyenne du diamètre pour les deux longueurs d'onde serait donc de 42 m μ . Cette valeur est sensiblement plus élevée, que celle déduite de l'étude d'absorption (30 à 34 m μ) ou de l'observation microscopique (30 m μ environ).

Étant donnée, la bonne définition du système, au point de vue de la monodispersité, ce résultat ne peut être considéré comme satisfaisant. On doit rechercher la cause de ce désaccord dans le choix de notre modèle diffusant : on peut en effet penser, que l'action protectrice de la gélatine est due à un enveloppement des micelles auriques par les macromolécules linéaires. Ces considérations nous ont conduit à étudier le système or-gélatine.

DIFFUSION LUMINEUSE DU SYSTÈME OR-GÉLATINE

Tenant compte de ce qui précède, notre modèle diffusant sera constitué par une particule sphérique d'or, enrobée d'une couche de gélatine, qu'en première approximation nous supposerons sphérique.

Considérations théoriques

Les relations, établies dans la première partie de ce travail, concernent la diffusion de la lumière par une sphère homogène. Si plusieurs matériaux, possédant leur permittivité propre, composent

la sphère, ces relations restent valables à conditions de faire intervenir une nouvelle polarisabilité α dont la valeur dépendra de la structure géométrique du modèle diffusant.

Le problème est en général très complexe ; cependant il peut être résolu, dans le cas de certains modèles de géométrie relativement simple. Ainsi GÜTTLER [31] a donné la solution, dans le cas de la diffusion des ondes électromagnétiques par des sphères concentriques. Sa théorie, dont le développement est identique à celle de MIE, aboutit à la définition de la polarisabilité pour un modèle constitué par deux sphères concentriques de diamètre petit par rapport à la longueur d'onde de la lumière.

Soit r le rayon de la sphère centrale ou noyau sphérique, et a celui de la sphère concentrique ou enveloppe sphérique ; on pose $a = qr$ (fig. 22) ; Σ_0 étant la permittivité du milieu dans lequel est située la sphère, les permittivités relatives ont pour valeur :

$$\begin{array}{ll} \Sigma_1 = \Sigma_{0,1}/\Sigma_0 & \text{pour le noyau} \\ \Sigma_2 = \Sigma_{0,2}/\Sigma_0 & \text{pour l'enveloppe} \\ 1 & \text{pour le milieu.} \end{array}$$

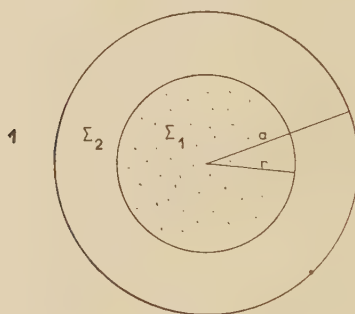


FIG. 22

D'après GÜTTLER, la polarisabilité a alors pour valeur :

$$\alpha = a^3 \frac{(\Sigma_2 - 1)(\Sigma_1 + 2\Sigma_2) + q^3(2\Sigma_2 + 1)(\Sigma_1 - \Sigma_2)}{(\Sigma_2 + 2)(\Sigma_1 + 2\Sigma_2) + q^3(2\Sigma_2 - 2)(\Sigma_1 - \Sigma_2)} \quad (18)$$

La polarisabilité sera réelle ou complexe selon que la sphère sera transparente ou absorbante.

Permittivités de l'or et de la gélatine

L'indice de réfraction d'un milieu diélectrique ou conducteur de perméabilité unité, est défini à partir de la permittivité du milieu par la relation :

$$\mu_2^2 = \Sigma_{0,1}$$

Connaissant les valeurs des indices de réfraction de l'or et de la gélatine, on peut calculer respectivement les permittivités complexes et réelles :

$$\begin{aligned} \Sigma_{0,1} &= \mu_0^2 (1 - k^2) - 2i k \mu_0^2 && \text{pour l'or} \\ \Sigma_{0,2} &= \mu_2^2 && \text{pour la gélatine.} \end{aligned}$$

Ces relations conduisent, par l'intermédiaire de la permittivité du milieu, aux valeurs des permittivités relatives ; elles sont consignées dans le tableau ci-dessous pour les deux longueurs d'onde envisagées :

	Σ_1	μ_2 (gélatine)	Σ_2
$\lambda = 546 \text{ m}\mu$	$-3,08 - 1,67 i$	1,53	1,315
$\lambda = 436 \text{ m}\mu$	$0,178 - 3,36 i$	1,54	1,320

Expression théorique de la diffusion du système

Pour un système de particules petites par rapport à la longueur d'onde, on peut exprimer $i_1(\theta)$ en fonction de la polarisabilité α ; dans ces conditions la relation (29) s'écrit :

$$R_\theta, v = (2 \pi / \lambda)^4 N \alpha^2$$

De manière à simplifier les notations, nous représenterons la polarisabilité de notre modèle par l'expression :

$$\alpha = a^3 f(\Sigma_1, \Sigma_2, q).$$

Introduisons cette expression, dans la relation précédente, en faisant apparaître le rayon r de la sphère centrale :

$$R_\theta, v = (2 \pi / \lambda)^4 N r^6 |f^2(\Sigma_1, \Sigma_2, q)| / q^6$$

c et D représentant respectivement la concentration et la densité de l'or, on a :

$$N = (3/4 \pi D) (c/r^3)$$

Ce qui donne finalement :

$$f^2(\Sigma_1, \Sigma_2, q)/q^6 = (\lambda/2 \pi)^4 (4 \pi D/3 r^3) (R_\theta, v/c)$$

On notera que ni la densité, ni la concentration, du matériau constituant l'enveloppe sphérique, n'interviennent dans cette expression.

Cette expression permet d'établir à partir des résultats expérimentaux, des relations entre r et q , pour deux ou plusieurs longueurs d'onde ; la valeur commune de ces relations définira les valeurs r et q du système étudié.

Développement de la fonction $|f^2(\Sigma_1, \Sigma_2, q)|$ pour le système or-gélatine

Au cours du calcul qui suit, nous désignerons la fonction par $F(q)$ et la permittivité de l'or par $\Sigma_1 = t + is$.

La fonction $F(q)$ se met sous la forme :

$$F(q) = [C(q) + iD(q)] / [A^{2'}(q) + B^{2'}(q)]$$

avec : $C(q) = A(q) \cdot A'(q) + B(q) \cdot B'(q)$

$$D(q) = B(q) \cdot A'(q) - A(q) \cdot B'(q)$$

ou : $A(q) = \alpha_1 + \beta_1 q^3$ $A'(q) = \alpha_2 + \beta_2 q^3$

$$B(q) = \gamma_1 + \delta_1 q^3$$

$$B'(q) = \gamma_2 + \delta_2 q^3$$

et : $\alpha_1 = (t + 2\Sigma_2)(\Sigma_2 - 1)$ $\alpha_2 = (t + 2\Sigma_2)(\Sigma_2 + 2)$

$$\beta_1 = (t - \Sigma_2)(2\Sigma_2 + 1)$$

$$\beta = 2(t - 2\Sigma_2)(\Sigma_2 - 1)$$

$$\gamma_1 = s(\Sigma_2 - 1)$$

$$\gamma_2 = s(\Sigma_2 + 2)$$

$$\delta_1 = s(2\Sigma_2 + 1)$$

$$\delta_2 = 2s(\Sigma_2 - 1)$$

Calculons le module du carré de la fonction $F(q)$:

$$|F^2(q)| = [C^2(q) + D^2(q)] / [A^{2'}(q) + B^{2'}(q)]^2$$

Or : $C^2(q) + D^2(q) = [A^2(q) + B^2(q)][A^{2'}(q) + B^{2'}(q)]$

Il vient donc :

$$|F^2(q)| = [A^2(q) + B^2(q)] / [A^{2'}(q) + B^{2'}(q)]$$

Soit :

$$|f^2(q)| = \frac{(\alpha_1 + \beta_1 q^3)^2 + (\gamma_1 + \delta_1 q^3)^2}{(\alpha_2 + \beta_2 q^3)^2 + (\gamma_2 + \delta_2 q^3)^2}$$

Les paramètres de la fonction, calculés à partir des permittivités de l'or et de la gélatine, figurent dans le tableau ci-dessous :

	α_1	β_1	γ_1	δ_1	α_2	β_2	γ_2	δ_2
$\lambda=546 \text{ m}\mu$	-0,142	-15,95	-0,526	-6,06	-1,49	-2,77	-5,52	-1,05
$\lambda=436 \text{ m}\mu$	0,901	-4,16	-1,075	-12,23	-9,35	-0,73	-11,15	-2,15

Application au système or-gélatine

Nous écrivons l'équation de l'intensité diffusée spécifique :

$$r^3 = K (q^6 / |F^2(q)|) (R_0, v/c) \quad c=0$$

avec $K = (\lambda/2 \pi)^4 (4 \pi D/3).$

Les valeurs de $(R_0, v/c) \quad c=0$ et de K , pour notre colloïde, sont les suivantes :

	$(R_0, v/c) \quad c=0$	K
$\lambda=546 \text{ m}\mu$	267	$146 \cdot 10^{-21}$
$\lambda=436 \text{ m}\mu$	147	$58 \cdot 10^{-21}$

Nous avons, alors calculé r en fonction des valeurs possibles de q ; les résultats de ce calcul, pour les deux longueurs d'onde, sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

q	$\lambda = 546 \text{ m}\mu$			$\lambda = 436 \text{ m}\mu$		
	$ F^2(q) /q^6$	$r^3 \text{ (m}\mu)^3$	$r \text{ (m}\mu)$	$ F^2(q) /q^6$	$r^3 \text{ (m}\mu)^3$	$r \text{ (m}\mu)$
0,3	33,1	1178	10,55	16,75	509	7,98
0,4	15,67	2490	13,55	4,4	1396	12,46
0,5	11,28	3460	15,12	2,05	4160	16,08
0,6	9,3	4150	16,06	1,345	6340	18,5
0,7	8,02	4865	16,94	1,065	8000	20
0,8	6,94	5620	17,77	0,915	9320	21,03
0,9	5,92	6590	18,75	0,82	10390	21,82
1	4,93	7920	19,93	0,747	11400	22,5

Il est intéressant de considérer la dimension particulière, correspondant à $q=1$, pour les deux longueurs d'onde. On retrouve le modèle simple ($a=r$) que nous avons choisi pour aborder cette

étude. Les valeurs des diamètres pour $q = 1$ (39,8 et 45 $m\mu$) sont identiques (à la correction de diffusion de gélatine près) aux valeurs résultant de notre étude initiale (39,2 et 44,6 $m\mu$ respectivement).

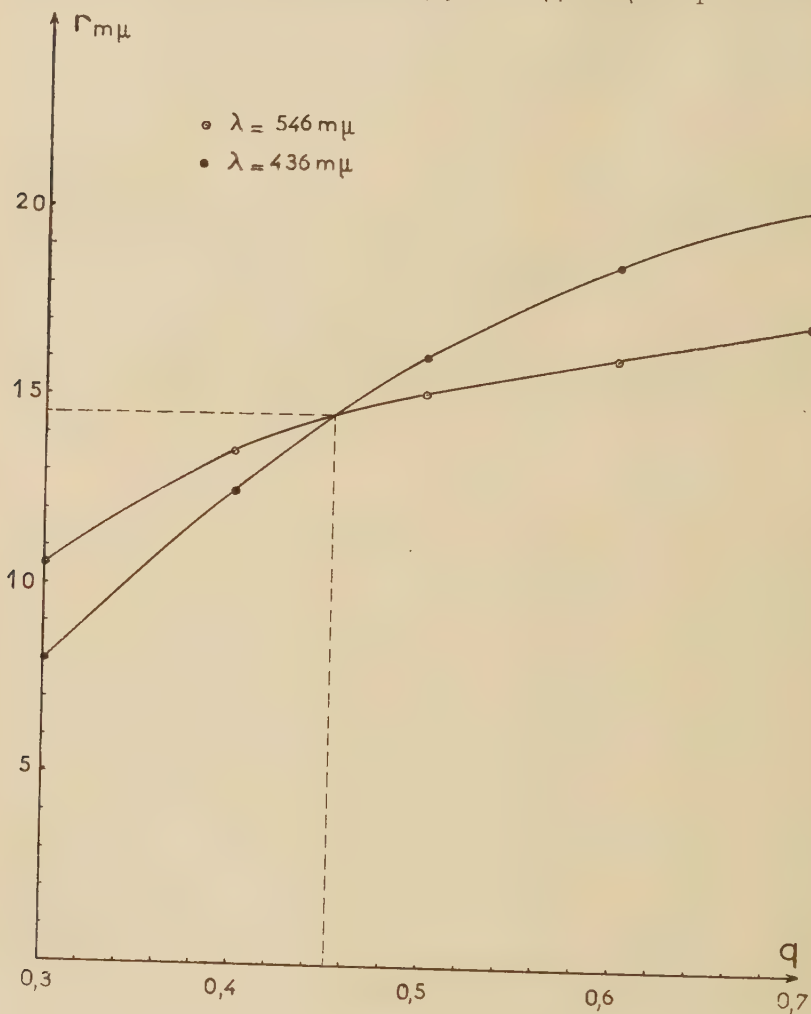


FIG. 23

L'écart entre les déterminations aux deux longueurs d'onde permet d'ailleurs de conclure, à la non-validité de cette représentation simpliste de notre élément diffusant. La dimension des micelles nous est donnée par la valeur commune que présentent les variations de r en fonction de q , pour les deux longueurs d'onde ; elles sont représentées graphiquement sur la figure 23.

Le point d'intersection des deux courbes conduit aux valeurs : $r=14,5 \text{ m}\mu$ et $q=0,454$.

Ceci correspond à une particule sphérique de $64 \text{ m}\mu$ de diamètre, constituée d'une micelle aurique de $29 \text{ m}\mu$ de diamètre et d'une enveloppe concentrique de gélatine de $17,5 \text{ m}\mu$ d'épaisseur.

Discussion des résultats expérimentaux

L'examen, en microscopie électronique, du colloïde d'or sans gélatine, révèle que les particules ont une dimension moyenne de $30 \text{ m}\mu$. Il y a donc, un très bon accord entre les déterminations par les deux techniques.

Nos hypothèses de départ concernant la composition et la géométrie de l'élément diffusant paraissent justifiées : l'enveloppement des particules d'or par les macromolécules de gélatine que l'on pouvait invoquer pour des raisons de stabilité, se trouve confirmé par ces résultats.

On doit cependant émettre des réserves quant à la validité des résultats quantitatifs concernant l'épaisseur de la couche protectrice. En effet, notre détermination a été effectuée en attribuant à la gélatine l'indice de réfraction de la substance à l'état macroscopique. Comme il est probable que cette valeur de l'indice ne traduit pas d'une manière rigoureuse les propriétés optiques de la gélatine en solution colloïdale, on doit considérer la valeur obtenue comme une approximation de l'épaisseur de la couche.

Malgré le caractère restrictif de ces considérations on retiendra que l'étude du colloïde d'or par diffusion de la lumière nous apporte des renseignements difficilement accessibles, étant donné la complexité du système, par une autre technique.

CONCLUSIONS

Certains problèmes, que posait l'étude des colloïdes minéraux par diffusion de la lumière, ont été évoqués au cours de ce travail.

Afin d'analyser les phénomènes de diffusion lumineuse, présentés par les colloïdes étudiés, nous avons dû passer en revue les développements des différentes théories, élaborées pour rendre compte des phénomènes expérimentaux, et les méthodes d'étude qui en dérivent. Une mise au point des principaux aspects de ces théories étant ainsi effectuée, nous avons pu aborder l'étude expérimentale des colloïdes par diffusion de la lumière.

Des résultats de nos mesures, réalisées pour deux longueurs d'onde de la lumière incidente, nous avons déduit au moyen des relations théoriques correspondantes, la dimension moyenne des particules de thorium, d'yttrium et d'or. En outre, l'étude comparative des résultats fournis par des méthodes différentes nous a permis d'expliquer, en liaison avec les caractéristiques chimiques des systèmes, les phénomènes observés.

Dans le cas de l'hémicolloïde de thorium, la comparaison avec les résultats de la microscopie électronique a permis de mettre en évidence l'influence de l'état d'hydratation des micelles sur la validité des déterminations respectives. Dans le cas du colloïde d'yttrium nous avons déduit des résultats comparés des déterminations aux deux longueurs d'onde, l'allure générale de la distribution en tailles des particules. Dans le cas du colloïde d'or, notre représentation de

l'élément diffusant par une micelle d'or enveloppée de gélatine a permis d'expliquer les phénomènes de diffusion présentés par ce système, et a conduit à une détermination de l'épaisseur moyenne de la couche de gélatine.

La difficulté majeure que nous ayons rencontrée au cours de ce travail, et qui apparaît certainement dans toute étude des colloïdes minéraux par diffusion de la lumière, concerne la définition de la micelle, au point de vue de ses propriétés géométriques et optiques. Ainsi la représentation de la particule colloïdale par une sphère basée dans le cas de nos systèmes, sur les observations en microscopie électronique, constitue une approximation de la forme généralement sphéroïdale des particules. Dans le même ordre d'idée, on doit noter que les valeurs des constantes optiques sur lesquelles sont basées les déterminations, peuvent être affectées par l'incertitude possible sur les valeurs de la densité des particules et de la concentration en substance dispersée : dans le cas de systèmes hydrophiles, comme les colloïdes de thorium, d'yttrium et les macromolécules de gélatine, l'affinité variable des micelles pour le solvant peut se traduire par des fluctuations de densité des particules.

Cette relative complexité de la micelle, étant inhérente à la structure des colloïdes minéraux, on doit recourir afin d'assurer la validité des déterminations par diffusion de la lumière, à des méthodes différentes pour lesquelles la contribution des divers facteurs affectés d'une certaine incertitude est variable. Bien que nos recherches orientées dans cette voie n'aient pu, étant donné le domaine de dimensions considéré, être développées pleinement, on peut de l'ensemble de nos résultats, concernant des colloïdes de divers types, conclure que l'analyse des phénomènes de diffusion lumineuse présentés par des colloïdes minéraux, conduit dans certaines conditions et moyennant une étude théorique préalable, à une caractérisation dimensionnelle de l'élément diffusant.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] MIE. — *Ann. Phys.*, 1908, **25**, 377.
- [2] HELLER et PUGH. — *J. Colloid Science*, 1957, **12**, 294.
- [3] NAKAGAKI et HELLER. — *J. Appl. Phys.*, 1956, **27**, 975.
- [4] NAKAGAKI et FUJII. — *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1961, **34**, 433.
- [5] ZIMM et DANDLIKER. — *J. Phys. Chem.*, 1954, **58**, 644.
- [6] KENYON et LA MER. — *J. Colloid Science*, 1949, **4**, 163.
- [7] DUCLAUX et COHN. — *Bull. Soc. Chim.*, 1956, 1289.
DUCLAUX et COHN. — *Bull. Soc. Chim.*, 1958, 657.
- [8] HENRY, HERCZEG et FISHER. — *International Journal of Applied Radiations and Isotopes*, 1957, **2**, 136.
- [9] BONTOUX. — *Thèse sciences*, Montpellier, 1961.
- [10] PACKTER. — *Kolloid Z., Dtsch*, 1960, **170**, 52.
- [11] BERTIN (Mme). — *Bull. Soc. Chim.*, 1949, **16**, 489.
- [12] BOBELSKY et GRAUSS. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 1990.
- [13] TEVEBAUGH. — *U. S. Atom. En. Com. D*, n° 2749, 1949.
- [14] BRICE, HALWER et SPEISER. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1950, **40**, 768.
- [15] GORING, SENEZ, MELANSON et HUQUE. — *J. Colloid Science*, 1957, **12**, 412.
- [16] PAULI et PETERS. — *Z. Phys. Chem.*, 1928, **135**, 1.
- [17] DOBRY et GUINAND. — *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, 501.
- [18] BEATTIE. — *Ph. D. Thesis*, University of Minnesota, 1958.
- [19] CHOU et KERKER. — *J. Phys. Chem.*, 1956, **60**, 562.
- [20] HELLER et PANGONIS. — Angular scattering fonctions for spherical particles, Wayne state university, 1960.
- [21] OSTER — *Chem. Review*, 1948, **43**, 319.
- [22] NAIK et SOHNI. — *Indian J. Physics*, 1955, **29**, 55.
- [23] STEVENSON, HELLER et WALLACH. — *J. Chem. Phys.*, 1961, **34**, 1789.
- [24] LOVELAND et TRIVELLI. — *J. Phys. Colloid Chem.*, 1947, **51**, 1004.
- [25] SMITH et JORDAN. — *J. Colloid science*, 1964, **19**, 549.
- [26] KRISHNAN. — *Proc. Indian. Acad. Sci.*, 1937, *SA*, 94.
- [27] TURKEVITCH, GARTON et STEVENSON. — *J. Colloid science*, Supp. 1954, E. 26.

- [28] MILLIGAN et MORRIS. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, **86**, 3461.
 - [29] WIPPLER et SCHEIBLING. — *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, 201.
 - [30] SERAPHIN. — *Ann. Phys.*, 1952, **10**, 1.
 - [31] GÜTTLER. — *Ann. Phys.*, 1952, **11**, 65.
 - [32] BRUNISHOLZ et CAHEN. — *Helv. Chim. Acta*, 1956, **39**, 324.
 - [33] MOELLER, MOSS et MARSHALL. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 3182.
 - [34] HAGEN et RUBENS. — *Ann. Phys.*, 1903, **8**, 432.
 - [35] GOOS. — *Z. Physik*, 1937, **100**, 606.
 - [36] OTTER. — *Z. Physik*, 1961, **161**, 163.
 - [37] ABELES, BURTIN et DOREL. — *J. Phys. Radium*, 1962, **23**, 267.
 - [38] DOREMUS. — *J. Chem. Phys.*, 1964, **40**, 2389.
 - [39] Mlle BARDET. — *Techn. Ing. Mesures et Analyses*, 1070-4.
 - [40] SOUCHAY. — Polyanions et Polycations.
 - [41] ELLISON. — *Brit. J. Appl. Phys.* 1954, **5**, 3 S.
-

TABLE DES MATIÈRES



Avant-propos		7
Introduction		9

PREMIÈRE PARTIE

1. — Diffusion de Rayleigh		
— Relation de Rayleigh		15
— Section efficace de diffusion		15
— Valeur de la polarisabilité pour une particule sphérique		16
2. — Théorie de Mie.		
— Fonctions de diffusion		18
— Cas des systèmes absorbants		20
— Simplification de la théorie pour de petites particules		20
— Relation de Rayleigh-Gans		21
3. — Méthodes de détermination de l'indice de réfraction.		
— Règle des mélanges		23
— Cas des systèmes absorbants		25
4. — Méthodes d'étude de la diffusion de la lumière.		
— Turbidité spécifique		28
— Intensité diffusée spécifique		29
— Dissymétrie		30
— Dépolarisation		30
— Angle de phase		31
— Effet de polydispersité		31

DEUXIÈME PARTIE

1. — Description des systèmes colloïdaux.

— Hémicolloïde de thorium	37
— Colloïde d'or	38
— Colloïde d'yttrium	39

2. — Etude des solutions colloïdales d'yttrium.

Etude physico-chimique.

— L'acide citrique, agent complexant	41
— Recherches personnelles	41
— Interprétation	47

Conditions de formation du colloïde d'yttrium.

— Influence du rapport molaire	51
— Influence du pH	51
— Relation pH-rapport molaire	51
— Processus d'obtention	52

TROISIÈME PARTIE

1. — Appareillage de diffusion lumineuse.

— Description de l'appareil	55
-----------------------------------	----

Étalonnage d'un appareil de mesure de diffusion lumineuse.

— Principe	57
— Application à l'étalonnage d'un appareil de mesure	58
— Mesures	59

2. — Hémicolloïde de thorium.

— Concentration et densité de la substance dispersée	61
— Mesure d'incrément d'indice de réfraction	62

Diffusion lumineuse de l'hémicolloïde de thorium.

— Mesures	63
— Interprétation des résultats expérimentaux	65

3. — Colloïde d'yttrium.

Détermination de l'indice de réfraction du colloïde.

— Incrément d'indice de réfraction	68
— Densité des particules	69
— Calcul des indices de réfraction	70

Fonctions de diffusion.

Diffusion lumineuse du colloïde d'yttrium.

— Méthode de l'intensité diffusée spécifique	73
— Méthode de dissymétrie	75

Polydispersité du colloïde d'yttrium.

— Choix d'une fonction de distribution	78
— Cas du colloïde d'yttrium	79
— Application à l'étude du sol A1	81
— Examen au microscope électronique	82

4. — Colloïde d'or.

— Propriétés optiques des sols d'or	84
— Absorption du colloïde d'or	85

Diffusion lumineuse du colloïde d'or.

— Indice de réfraction du colloïde d'or	87
— Etude de l'intensité diffusée	88

Diffusion lumineuse de système or-gélatine.

— Considérations théoriques	89
— Permittivités de l'or et de la gélatine	91
— Expression théorique de la diffusion du système	91
— Développement théorique pour le système or-gélatine	92
— Application au système or-gélatine	93
— Discussion des résultats expérimentaux	95

CONCLUSIONS	97
-------------------	----

BIBLIOGRAPHIE	99
---------------------	----

DEUXIÈME THÈSE :

Propositions données par la Faculté.

VU et permis d'imprimer :
Montpellier, le avril 1965.

Le Recteur
de l'Académie de Montpellier :
G. RICHARD.

VU et approuvé :
Montpellier, le 6 avril 1965.

Le Doyen
de la Faculté des Sciences :
B. CHARLES.

Dépôt légal N° 542, 2^e trimestre 1965.